
CHEMISTRY
LIBRARY





Band 55. *Heft 1.*

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, B. Brauner-Prag, H. Le Chatelier-Paris, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, F. Haber-Karlsruhe, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Charlottenburg, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, L. Mond-London, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Berlin, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Zürich.



Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 7. August 1907. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 6.—.

Inhalt.

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt.)

Seite

Robert S. Williams, Über die Legierungen des Antimons mit Mangan, Chrom, Silicium und Zinn; des Wismuts mit Chrom und Silicium und des Mangans mit Zinn und Blei. LI. Mit 10 Figuren im Text und 4 Tafeln. (1. Juni 1907.) 1

Theodore William Richards und George Shannon Forbes, Die quantitative Synthese von Silbernitrat und die Atomgewichte von Stickstoff und Silber. Mit 2 Figuren im Text. (26. Mai 1907.) . . 34

E. Isaac und G. Tammann, Über das Verhalten von Eisen zu Blei, Wismut, Thallium und Cadmium. XLIX. Mit 2 Figuren im Text. (10. Juni 1907.) 58

E. Isaac u. G. Tammann, Über die Legierungen des Eisens mit Platin. L. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (10. Juni 1907.) 63

Theodore William Richards und Grinnell Jones, Das Molekulargewicht von Silbersulfat und das Atomgewicht von Schwefel. Mit 2 Figuren im Text. (26. Mai 1907.) 72

P. Pfeiffer, Beitrag zur Konstitutionsfrage des Chromchloridpyridins. (2. Juli 1907.) 97

Dieses Heft ist ausgegeben am 7. August 1907.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 30. Juli 1907):

P. Pfeiffer u. M. Tilgner, Dirhodanatoteramminchromsalze. (24. Juli 1907.)

N. Puschin, Das Potential und die chemische Konstitution der Metallegierungen. (27. Juli 1907.)

A. von Bartal, Über die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Aluminiumhaloide. (30. Juli 1907.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Zeitschrift
für
Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. Abegg-Breslau, J. M. van Bemmelen-Leiden, B. Brauner-Prag, H. Le Chatelier-Paris, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, C. Friedheim-Bern, W. Gibbs-Newport, F. Haber-Karlsruhe, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Berlin, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Charlottenburg, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, L. Mond-London, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Berlin, H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Zürich.

Fünfundfünfzigster Band.

Mit 70 Figuren im Text und 10 Tafeln.

Hamburg und Leipzig.
Verlag von Leopold Voss.
1907.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 7. August 1907.

Seite

ROBERT S. WILLIAMS, Über die Legierungen des Antimons mit Mangan, Chrom, Silicium und Zinn; des Wismuts mit Chrom und Silicium und des Mangans mit Zinn und Blei. LI. Mit 10 Figuren im Text und 4 Tafeln. (1. Juni 1907) 1

THEODORE WILLIAM RICHARDS u. GEORGE SHANNON FORBES, Die quantitative Synthese von Silbernitrat und die Atomgewichte von Stickstoff und Silber. Mit 2 Figuren im Text. (26. Mai 1907) 34

E. ISAAC und G. TAMMANN, Über das Verhalten von Eisen zu Blei, Wismut, Thallium und Cadmium. XLIX. Mit 2 Figuren im Text. (10. Juni 1907) 58

E. ISAAC und G. TAMMANN, Über die Legierungen des Eisens mit Platin. L. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (10. Juni 1907) 63

THEODORE WILLIAM RICHARDS und GRINNELL JONES, Das Molekulargewicht von Silbersulfat und das Atomgewicht von Schwefel. Mit 2 Figuren im Text (26. Mai 1907). 72

P. PFEIFFER, Beitrag zur Konstitutionsfrage des Chromchloridpyridins. (2. Juli 1907) 97

Heft 2.

Ausgegeben am 27. August 1907.

F. MYLIUS und E. GROSCHUFF, Über Entstehung und Veränderung von wasserhaltigem Glase. Mit 8 Figuren im Text. (17. Juni 1907) . . 101

F. A. GOOCH und F. H. HEATH, Die jodometrische Bestimmung von Kupfer. (23. Juni 1907) 119

OTTO RABE, Studien über Thalliumoxyde. III. Mit 1 Figur im Text. (10. Juli 1907) 130

FR. MAWROW, Divanadylhypophosphit. (1. Juli 1907). 147

A. VON BARTAL, Über die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Aluminiumhaloide. I. (9. Juli 1907) 152

GERH. STEIN, Über die Darstellung einiger Silicate. II. (23. Juni 1907) 159

ERNST BECKMANN, Zur Formulierung von Mercurochlorid, -bromid, -jodid, Cuprochlorid, sowie von Chloriden des Thalliums und der Alkalien. Mit 1 Figur im Text. (26. Juni 1907) 175

F. A. GOOCH und R. W. OSBORNE, Die Reaktion zwischen Kalium-Aluminiumsulfat und einem Bromid-Bromatgemisch. (6. Juli 1907) . . 188

EDWARD C. FRANKLIN, Kalium-Amonozinkat. (6. Juli 1907) 195

GILBERT NEWTON LEWIS, Die spezifische Wärme fester Stoffe bei konstantem Volumen und das Gesetz von Dulong und Petit. (6. Juli 1907) 200

Seite

CHARLES ROBERT SANGER und JAMES ANDREW GIBSON, Die Bestimmung von kleinen Antimonmengen nach dem Verfahren von Berzelius-Marsh. Mit 3 Figuren im Text. (12. Mai 1907) 205

F. FRAENCKEL, Über die Existenzgebiete der Ferrosulfat-Hydrate. Mit 1 Figur im Text. (3. Juli 1907) 223

Heft 3.

Ausgegeben am 11. September 1907.

F. MYLIUS, Die Eosinreaktion des Glases an Bruchflächen. Mit 9 Figuren im Text und 1 Tafel. (11. Juni 1907) 233

J. LIVINGSTON R. MORGAN und H. K. BENSON, Geschmolzene krystallwasserhaltige Salze als Lösungsmittel für die Gefrierpunktsmethode. (18. Juni 1907) 261

W. HERZ und G. ANDERS, Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen. V. (22. Juli 1907) 271

G. PREUNER, Dissoziation des Schwefelwasserstoffes. Mit 3 Figuren im Text. (10. Juli 1907) 279

G. TAMMANN, Über die Fähigkeit der Elemente miteinander Verbindungen zu bilden. II. (30. Juli 1907) 289

STANISLAUS GLIXELLI, Zur Theorie der H_2S-Fällung der Metalle. Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zinksalze. Mit 5 Figuren im Text. (13. Juli 1907) 297

Heft 4.

Ausgegeben am 12. Oktober 1907.

ALFRED COEHN und CARL LUDWIG JACOBSEN, Über das elektrochemische Verhalten des Goldes und seine Passivität. Mit 11 Figuren im Text. (10. August 1907) 321

J. LIVINGSTON R. MORGAN und H. K. BENSON, Die Bestimmung von Molekelgewichten durch Verteilungsversuche. (18. Juni 1907) 356

P. PFEIFFER u. M. TILGNER, Dirhodanatotetramminchromisalze. (24. Juli 1907) 361

ERNST BECKMANN, Ebullioskopische Bestimmungen in Phosgen, Äthylchlorid und Schwefeldioxyd. Nach Versuchen mit FRITZ JUNKER. Mit 2 Figuren im Text. (12. August 1907) 371

LAUTSCH und G. TAMMANN, Über die Legierungen des Eisens mit Molybdän. LII. Mit 2 Figuren im Text und 3 Tafeln. (22. August 1907) 386

W. TREITSCHKE und G. TAMMANN, Über die Legierungen des Eisens mit Chrom. LIII. Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel. (22. August 1907) 402

KONSTANTIN JERIOMIN, Über Kupfer-Wismutlegierungen. LIV. Mit 1 Figur im Text. (22. August 1907) 412

G. HINDRICHS, Über die Legierungen des Zinks mit Cadmium. LV. Mit 1 Figur im Text. (22. August 1907) 415

W. GONTERMANN, Über Antimon-Bleilegierungen. LVI. Mit 2 Figuren im Text. (22. August 1907) 419

JOHN LUNDBERG, Über den Zustand der Chromate und Bichromate in wässerigen Lösungen. (7. September 1907) 426

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 55.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

LI.

Über die Legierungen des Antimons mit Mangan, Chrom, Silicium und Zinn; des Wismuts mit Chrom und Silicium und des Mangans mit Zinn und Blei.

Von

ROBERT S. WILLIAMS.

Mit 10 Figuren im Text und 4 Tafeln.

Einleitung.

Über die obigen binären Legierungen liegen, mit der einzigen Ausnahme des Sb-Sn-Paares, entweder keine oder ganz unvollständige Angaben vor.

Es seien folgende Arbeiten erwähnt:

VIGOUROUX[1] gibt an, dafs weder in den Sb-Si- noch in den Bi-Si-Legierungen chemische Verbindungen vorhanden sind.

F. HEUSLER[2] hat die Entdeckung gemacht, dafs einige Mn-Legierungen magnetisierbar sind; von diesen sind die Mn-Sb- und Mn-Sn-Legierungen von mir genauer untersucht worden.

Die Sb-Sn-Legierungen sind häufig untersucht worden, thermisch sowohl wie mikroskopisch. Doch war eine erneute Untersuchung derselben notwendig.

Die Legierungen wurden nach den von G. TAMMANN gegebenen Regeln über thermische Analyse studiert. Das Versuchsverfahren war für alle untersuchten Metallpaare wesentlich dasselbe und ist folgendes. Gleiche Volumen der Mischungen (ungefähr 20 g) wurden in Röhren aus dickwandigem Meifsner Porzellan in dem elektrischen Ofen zusammengeschmolzen und gut umgerührt, worauf die Abkühlungskurven für jede Schmelze zweimal, durch Beobachtung der Temperatur von 5 zu 5 oder von 10 zu 10 Sekunden bestimmt wurden. Um den Abbrand möglichst zu verhindern, wurden die Schmelzungen in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff vorgenommen. Die Mittelwerte der Temperaturablesungen auf der

[1] *Compt. rend.* **123** (1896), 115.

[2] *Zeitschr. angew. Chem.* **17** (1905), 260.

Abkühlungskurve wurden mittels folgender Schmelzpunkte auf die Skala des Luftthermometers reduziert: Zinn 231.9, Blei 326.9, Antimon 630.6, Kupfer 1084.0, Nickel 1451.0.

Antimon-Mangan-Legierungen.

Als Ausgangsmaterial diente Antimon „Kahlbaum“, in welchem keine fremden Beimengungen nachgewiesen werden konnten. Die Zusammensetzung des benutzten Mangans war folgende:

Mn . . . 98.71 %
Fe . . . 0.64 %
SiO_2 . . . 0.32 %.

Tabelle 1.

Gew.-% Mn	Atom-% Mn	Temp. des Beginns d. Kryst. in °C	Temp. d. 1. Haltep. in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. d. 2. Haltep. in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. d. 3. Haltep. in °C	Zeitdauer in Sek.
100	100	1228	—	—	—	—	—	
98	99.	1226	—	—	—	—	—	
90	95.2	1208	899	25	—	—	—	
80	89.8	1135	897	55	—	—	—	
70	83.6	1053	900	80	—	—	—	
65	80.3	—	901	90	—	—	—	
58	74.1	—	900	115	—	—	—	
55	72.7	900	900	180	—	—	—	
53	71.1	914	—	—	—	—	—	
50	68.6	918	—	—	—	—	—	
48	66.9	919	—	—	—	—	—	
45	64.1	905	—	—	852	30	—	
42.5	61.8	891	—	—	853	75	—	
41	60.3	880	—	—	853	110	—	
40	59.3	877	—	—	852	80	—	
37.5	56.7	850	—	—	—	—	—	
35	54.1	839	—	—	—	—	—	
34	52.9	834	—	—	—	—	—	
33	51.8	826	—	—	—	—	—	
32	50.7	815	—	—	—	—	—	
30	48.4	787	—	—	—	—	576	30
25	42.1	753	—	—	—	—	578	90
20	35.3	699	—	—	—	—	579	140
14	26.2	659	—	—	—	—	577	200
10	19.5	579	—	—	—	—	577	240
9	17.8	577	—	—	—	—	577	260
5	10.3	598	—	—	—	—	577	130
2.5	5.3	616	—	—	—	—	578	60
0.5	1.1	629	—	—	—	—	577	10
0	0	630	—	—	—	—	—	—

Aufserdem enthielt das Mangan noch Spuren von Schwefel und Eisenoxyd.

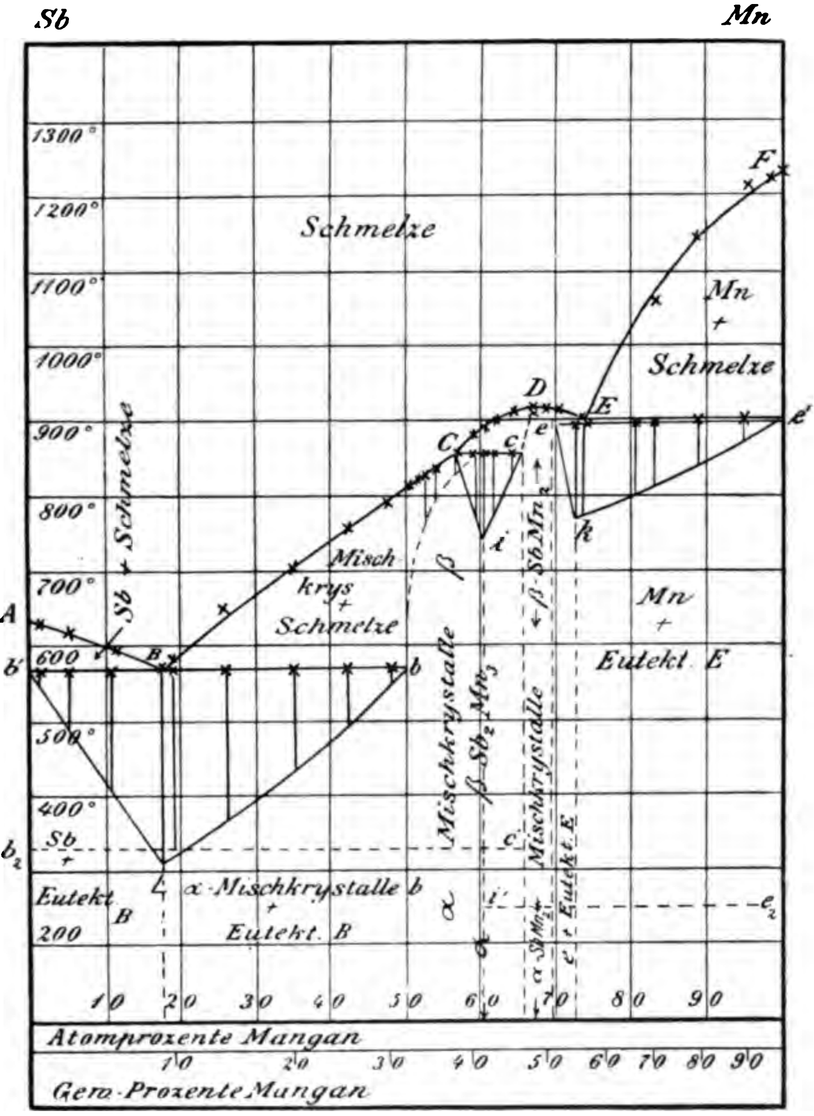


Fig. 1.

Die Mischungen mufsten über den Mn-Schmelzpunkt erhitzt und dann gut umgerührt werden, um homogene Legierungen zu erhalten. Die Resultate der thermischen Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in dem Diagramm Fig. 1 graphisch dargestellt.

Das Zustandsdiagramm.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, fällt die Schmelzkurve vom Schmelzpunkte des reinen Mn, *F*, ziemlich steil bis zu dem eutektischen Punkte *E* ab. Von hier an steigt sie wieder und bildet in *D* ein flaches Maximum. Bei *C* findet sich ein Knickpunkt, an den die eutektische Horizontale *Cc* anschliefst. Im eutektischen Punkte *B* erreicht die Schmelzkurve ihren tiefsten Punkt und steigt von da an beinahe geradlinig bis zum Schmelzpunkte des reinen Sb, *A*.

Die Verbindung $SbMn_2$.

Aus dem Vorhandensein des Maximums *D* folgt, dafs Mn und Sb untereinander eine Verbindung bilden. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus der Tatsache, dafs das Maximum bei einem Mn-Gehalt von 66.9 ± 0.3 Atomproz. liegt. Die Verbindung $SbMn_2$ schmilzt bei 919°; sie stellt eine silbergraue Metallmasse dar, die von verdünnter Salpetersäure und von einer 10%igen $FeCl_3$-Lösung wenig angegriffen wird. Die Verbindung ist weniger spröde als Mn oder Sb. Ihre Härte ist 3—4.

Aus den Schmelzen, die mehr Mn oder Sb, als der Verbindung $SbMn_2$ entspricht, enthalten, krystallisiert die Verbindung $SbMn_2$ nicht als solche, sondern es krystallisieren Mischkrystalle. Die Zusammensetzung des einen Endgliedes, *e*, dieser Reihe von Mischkrystallen entspricht 69.0 Atomproz. Mn; die des anderen, *c*, 65.0 Atomproz. Mn, weil in den Punkten *e* und *c* die Zeitdauer der eutektischen Krystallisation bei 899° und 852° Null wird. Entsprechend den thermischen Resultaten ergab die mikroskopische Untersuchung, dafs die Reguli mit 65.0—69.0 Atomproz. Mn aus unter sich homogenen Polyedern bestehen.

Die Verbindung Sb_2Mn_3.

Bei 852°, der Temperatur der eutektischen Horizontale *Cc*, setzen sich primär ausgeschiedene Mischkrystalle ($SbMn_2$ + Sb) mit der restierenden Schmelze *C* in eine zweite, Sb-reichere Verbindung um.

Da die Zeitdauer der Krystallisation bei 852° ihren gröfsten Wert (110 Sekunden) bei 60.3 Atomproz. Mn hat, so ist die Formel Sb_2Mn_3 anzunehmen. Mit dieser Formel stimmt die Struktur der betreffenden Legierung überein. Da die Bildung der Verbindung Sb_2Mn_3 stets von einer geringfügigen Umhüllung des primär aus-

geschiedenen Mischkrystalles *c* durch die Verbindung Sb_2Mn_3 begleitet wird, so mufste die Legierung mit 60.3 Atomproz. Mn 10 Stunden auf eine Temperatur von 820° exponiert werden, um die reine Verbindung zu bekommen. Die Verbindung Sb_2Mn_3 hat ebenfalls eine silbergraue Farbe und ist ihrer Farbe nach von der Verbindung $SbMn_2$ nicht zu unterscheiden. Sie wird jedoch von einer 10%igen $FeCl_3$-Lösung stärker angegriffen und stärker gelb gefärbt. Ihre Härte ist 2—3.

Legierungen mit 50.0—60.3 Atomproz. Mn krystallisieren den Abkühlungskurven zufolge innerhalb der Temperaturintervalle zwischen den Kurven *CB* und *cb*, welche letztere die Linie *Bb* im Punkte *b* bei 50 Atomproz. Mn scheidet. Da ferner die Reguli bis zu dieser Konzentration eine ganz homogene Struktur besitzen, so müssen die Legierungen dieser Gruppe aus einer Reihe von Mischkrystallen bestehen, als deren Anfangs- und Endglied einerseits die Verbindung Sb_2Mn_3, andererseits der gesättigte Mischkrystall *b* mit 50 Atomproz. Mn zu betrachten ist.

Die Struktur der Legierungen.

Die auf thermischem Wege erhaltenen Resultate wurden durch die mikroskopische Untersuchung der Legierungen bestätigt. Durch Behandlung der Schliffflächen mit einer 10%igen $FeCl_3$-Lösung trat die Struktur der Reguli deutlich zutage. Die Struktur hatte durchweg dasjenige Aussehen, welches auf Grund des Zustandsdiagramms zu erwarten war.

In den Mn-armen Legierungen von 0—17.8 Atomproz. Mn findet man primär ausgeschiedenes Sb, umgeben von einem Eutektikum (Sb + Mischkrystalle *b*, vgl. Fig. 1 Tafel I). Bei 17.8 Atomproz. Mn sieht man nur dieses Eutektikum (Fig. 2 Tafel I).

Zwischen 17.8—50.0 Atomproz. Mn bestehen die Konglomerate in Übereinstimmung mit dem Diagramm aus den sternförmigen Mischkrystallen *b* (Sb_2Mn_3 + Sb) und dem Eutektikum *B* (Fig. 3 Tafel I).

Zwischen 50.0—60.3 Atomproz. Mn waren nach 10 stündigem Exponieren auf 820° alle Legierungen vollständig homogen (Fig. 4 Taf. I).

Zwischen 60.3—65.0 Atomproz. Mn bestehen die Legierungen aus dem gesättigten Mischkrystall *c*, der in dicken Platten sich ausscheidet, und der von $FeCl_3$ gelbgefärbten Verbindung Sb_2Mn_3.

In dem Gebiet der Mischkrystalle zwischen 65—69 Atomproz. Mn waren die Legierungen wieder homogen. Auf Fig. 5 Tafel I sind noch geringe Reste von Mn zu sehen.

Zwischen 69—72.7 Atomproz. Mn sieht man die primär ausgeschiedenen Mischkrystalle *ε* von dem Eutektikum *E* umgeben.

Das Aussehen der Struktur in dem Konzentrationsgebiet von 72.7—100 Atomproz. Mn, wo die sternförmigen Mn-Krystalle sich primär gebildet haben und von dem Eutektikum *E* umgeben sind, wird durch Fig. 6 Tafel I gegeben.

Magnetische Eigenschaften der Legierungen.

Heusler[1] fand, daſs die beiden nichtmagnetisierbaren Metalle, Sb und Mn, magnetisierbare Legierungen bilden. Mittels einer Magnetnadel konnte ich leicht feststellen, daſs die stärkste magnetische Permeabilität den Regulus von der Zusammensetzung $SbMn_2$ besitzt und daſs mit steigendem Mn-Gehalt die Magnetisierbarkeit stark abnimmt, um bei der Legierung mit 98 Atomproz. Mn zu verschwinden. Die Verbindung Sb_2Mn_3 scheint weniger magnetisierbar zu sein als die Verbindung $SbMn_2$ und die Permeabilität der die Verbindung Sb_2Mn_3 enthaltenden Reguli nimmt mit wachsendem Sb-Gehalt ab, ist aber noch bei der Legierung mit 1 Atomproz. Mn deutlich wahrzunehmen.

Die Temperaturen, bei denen die Permeabilität beim Erhitzen verschwindet und bei der Abkühlung wieder eintritt, wurden nach dem von Tammann[2] beschriebenen Verfahren bestimmt. Die Temperatur dieser Umwandlung liegt für $SbMn_2$ bei 250—260° und für Sb_2Mn_3 bei 320—330°. Beide Verbindungen bilden Mischkrystalle, doch wird, soviel ich beurteilen konnte, weder die Umwandlungstemperatur der Verbindung Sb_2Mn_3 durch beigemischtes Sb, noch die Umwandlungstemperatur der Verbindung $SbMn_2$ durch isomorphe Beimischung von Mn resp. Sb verändert, denn bei den Reguli mit 60—10 Atomproz. Mn trat die Magnetisierbarkeit beim Abkühlen immer bei 320—330° und bei den Reguli von 65—90 Atomproz. Mn bei 250—260° ein.

Wedekind[3] glaubte die Magnetisierbarkeit einer Verbindung SbMn zuschreiben zu müssen; eine solche Verbindung existiert aber nicht.

Antimon und Mangan mischen sich in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen und geben zwei Verbindungen, Sb_2Mn_3 und

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* 17 (1904), 260.

[2] *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 359.

[3] *Z. f. Elektrochem.* 11 (1905), 850; *Ber. deutsch. phys. Chem.* 4 (1906), 412; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 40 (1907), 1259.

$SbMn_2$. Aufserdem finden sich zwei Reihen von Mischkrystallen. Sb_2Mn_3 bildet mit Sb, Mischkrystalle von 50—60 Atomproz. Mn. Die Verbindung $SbMn_2$ nimmt sowohl Sb als auch Mn auf, wodurch eine Reihe von Mischkrystallen, zwischen 65 und 69 Atomproz. Mn, gebildet werden.

Antimon-Chrom.

Reines Sb („Kahlbaum") wurde mit einem Chrom zusammengeschmolzen, das folgende Zusammensetzung hatte:

Cr	98.97 %
Fe	0.67 %
$Cr_2O_3 + SiO_2$ . .	0.30 %.

Da geschmolzenes Chrom das Porzellan sehr stark angreift, mufsten die Cr-reichen Legierungen, von 70 Atomproz. an, in

Tabelle 2.

Gew.-% Cr	Atom-% Cr	Temp. des Beginns d. Kryst. in °C	Temp. d. 1. Haltep. in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. d. 2. Haltep. in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. d. 3. Haltep. in °C	Zeitdauer in Sek.
100	100	1553	—	—	—	—	—	
90	95.5	1548	1100	10	—	—	—	
80	90.2	1523	1100	70	—	—	—	
70	84.3	1500	1098	110	—	—	—	
60	77.5	1430	1101	140	—	—	—	
50	69.7	1332	1098	180	—	—	—	
45	65.5	1252	1100	190	—	—	—	
40	60.6	—	1100	220	—	—	—	
37.5	58.0	1100	1098	230	—	—	—	
35	55.4	1106	1099	90	—	—	—	
30	49.8	1111	—	—	—	—	—	
25	43.5	1079	—	—	676	15	[620]	[20]
20	36.6	995	—	—	676	30	[620]	[70]
17.5	32.8	948	—	—	675	60	—	—
16	30.5	932	—	—	676	40	—	—
15	28.9	911	—	—	675	35	620	[110]
10	20.2	804	—	—	677	25	619	[130]
7.5	15.8	—	—	—	675	15	621	[140]
5	10.8	676	—	—	—	—	620	170
3	6.6	665	—	—	—	—	619	190
2.5	5.7	652	—	—	—	—	620	200
2	4.5	620	—	—	—	—	620	210
1	2.3	—	—	—	—	—	619	190
0.5	1.1	626	—	—	—	—	620	110
0	0	630	—	—	—	—	—	—

Magnesiaröhren zusammengeschmolzen werden. Die Schutzröhren des Thermoelements wurden mit Platinblech und einer Schicht Magnesia umgeben.[1]

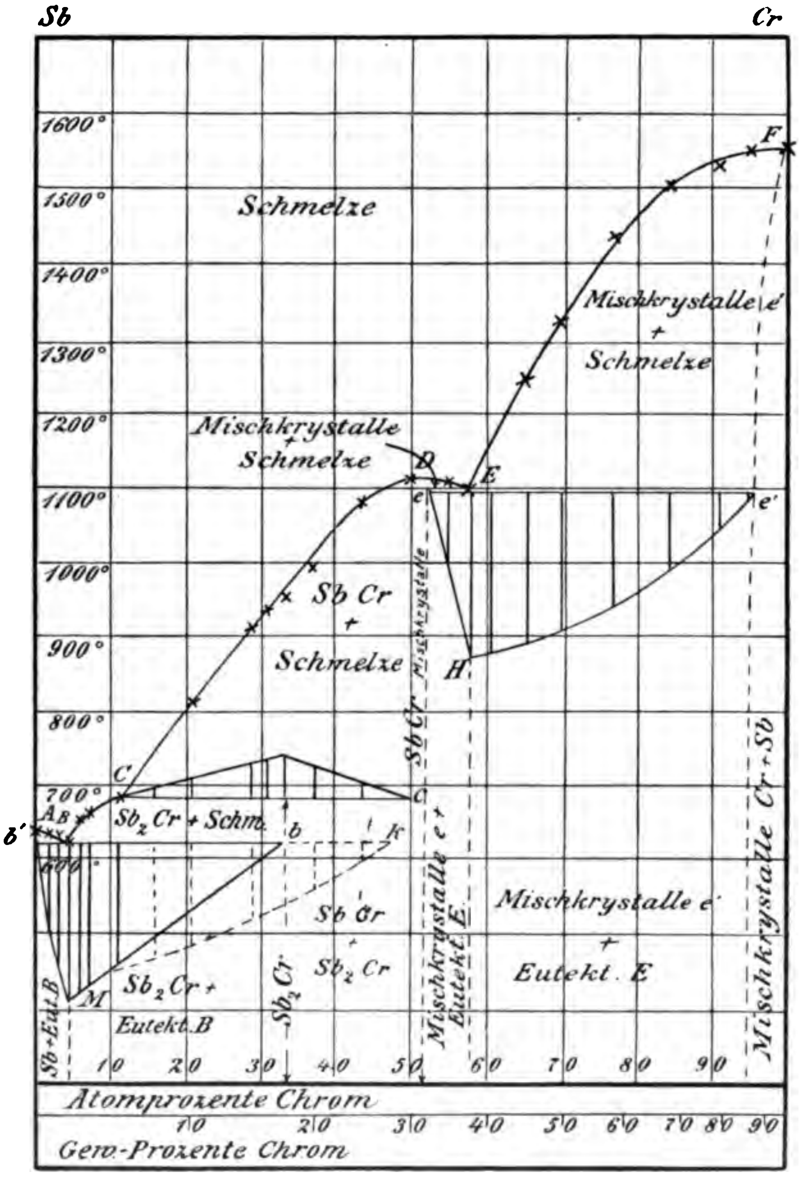


Fig. 2.

[1] Vergl. Levin und Tammann, *Z anorg. Chem.* **47** (1905), 136.

Die Resultate der Abkühlungsversuche sind in der vorstehenden Tabelle 2 und in dem Diagramm Fig. 2 zusammengefaſst.

Das Zustandsdiagramm.

Die Kurve des Beginns der Krystallisation besteht aus vier Ästen. Auf dem Ast *FE* beginnt die Krystallisation der Sb-haltigen Mischkrystalle; auf dem Ast *EDC* die der Verbindung SbCr; auf dem Ast *CB* die der Verbindung Sb_2Cr und auf dem Ast *AB* die Krystallisation von Sb.

Aus den Cr-reichen Schmelzen scheidet sich beim Abkühlen nicht reines Cr, sondern eine Reihe von Sb-haltigen Mischkrystallen aus. Die Zusammensetzung des Endgliedes *e* dieser Reihe von Mischkrystallen wurde in der Weise bestimmt, daſs die Reguli mit 5 und 6 Atomproz. Sb auf 1050° 10 Stunden lang erhitzt und dann mikroskopisch untersucht wurden. Die Reguli von 0—5 Atomproz. Sb bestanden aus unter sich homogenen Polyedern, auf der Schliffſläche des Regulus mit 6 Atomproz. Sb war das Eutektikum *E* deutlich zu sehen.

Die Verbindung SbCr.

Aus dem Vorhandensein des Maximums *D* folgt, daſs Sb und Cr eine Verbindung bilden. Ihre Zusammensetzung läſst sich folgendermaſsen ermitteln:

1. Das Maximum liegt zufolge graphischer Interpolation bei 50.4 $\pm$0.3 Atomproz. Cr.

2. Die Krystallisationsdauer auf der eutektischen Horizontalen *Ce* wird bei 50.0 Atomproz. Cr gleich Null.

Aus obigen Bestimmungen der Zusammensetzung erhält man als Mittelwert 50.1 Atomproz. Cr, also die Formel SbCr.

Durch die mikroskopische Untersuchung wurde diese Folgerung bestätigt. Auf der Schliffſläche einer Legierung mit 49.8 Atomproz. Cr konnte ein Eutektikum nicht erkannt werden, während bei kleineren Cr-Konzentrationen, 48 Atomproz. Cr und weniger, dasselbe deutlich zu sehen war. Die Verbindung SbCr bildet mit Cr eine Reihe von Mischkrystallen, deren Endglied der gesättigte Mischkrystall *e* mit ca. 52.5 Atomproz. Cr ist, denn auf den Schliffen der Reguli mit 51 und 52 Atomproz. Cr konnte ein Eutektikum nicht gefunden werden, während dasselbe auf der Schliffſläche des Regulus mit 53 Atomproz. Cr deutlich zu erkennen war. Hiermit stimmt auch der Umstand, daſs die Zeitdauer der Krystallisation

bei 1098°, bei 52.5 Atomproz. Cr verschwindet. Der Bruch der Verbindung SbCr ist dunkelgrau. Der entsprechende Regulus war so wenig kohärent, dafs derselbe zwischen den Fingern zerdrückt werden konnte. Die Verbindung wird von verdünnten Säuren leicht angegriffen und schwarzgefärbt. Ihre Härte ist 3—4.

Die Verbindung Sb_2Cr.

Bei 675° reagieren die primär ausgeschiedenen Krystalle SbCr mit der Schmelze *C* unter Bildung der Verbindung Sb_2Cr. Wegen einer starken Umhüllung der SbCr-Krystalle durch die Verbindung Sb_2Cr wurde die Feststellung der Formel dieser Verbindung erschwert. Dieselbe ergibt sich aus folgenden Tatsachen:

1. Die eutektische Zeitdauer bei 675° hat, obwohl sie wegen der Umhüllung sich etwas unregelmäfsig ändert, ein deutliches Maximum bei 32.8 Atomproz. Cr.

2. Bei der gewöhnlichen Abkühlungsgeschwindigkeit erstreckt sich die eutektische Linie *aBb* bis *K*. Exponiert man die Legierungen von 30.0—35.0 Atomproz. Cr 60 Stunden auf 660° und bestimmt dann ihre Abkühlungskurven, so findet man, dafs die Zeitdauer der Krystallisation bei 620° bei 33.1 Atomproz. Cr Null wird.

3. Durch Extrapolation aus den Zeitdauern bei 620° derjenigen Legierungen, zwischen 4.5 und 10.8 Atomproz. Cr, die nicht durch Umhüllung beeinflufst sind, wurde das Ende der eutektischen Horizontalen *Bb* bei 33.0 Atomproz. Cr gefunden. Der Mittelwert 32.96 Atomproz. Cr entspricht dem von der Formel Sb_2Cr geforderten Wert 33.33 Atomproz. Cr.

Die Verbindung Sb_2Cr ist von der Verbindung SbCr durch ihre silberweifse Farbe zu unterscheiden. Sie ist aufserordentlich spröde und wird von verdünnten Säuren wenig angegriffen und gelbgefärbt. Ihre Härte ist 2—3.

Die Struktur der Legierungen.

Die Legierungen waren alle sehr spröde und zwischen 40 und 85 Atomproz. Cr kaum zu polieren. Sie wurden mit verdünnter Salpetersäure geätzt.

Zwischen 0—4.5 Atomproz. Cr sieht man die grofsen Sb-Krystalle von einem lamellaren Eutektikum umgeben (Fig. 1 Tafel II). Bei der Zusammensetzung des Punktes *B* ist nur dieses Eutektikum zu sehen.

Zwischen 4.5 und 10.8 Atomproz. Cr sind kleine, primär gebildete Krystalle der Verbindung Sb_2Cr in dem Eutektikum *B* zu sehen.

In allen in der gewöhnlichen Weise abgekühlten Legierungen zwischen 10.8—50.0 Atomproz. Cr sieht man zunehmende Mengen der dunkelgeätzten Verbindung SbCr, umhüllt von der hellen Verbindung Sb_2Cr (Fig. 2 und 5 Tafel II).

Den Einfluſs des Exponierens auf 660° sieht man in den beiden Figuren 3 und 4 Taf. II, die den Schliff mit 20.2 Atomproz. Cr vor und nach dem Exponieren darstellen. In Fig. 3 Taf. II sieht man auf der Schliffläche des gewöhnlich gekühlten Regulus die primär in Form von groſsen, sternförmigen Dendriten zuerst ausgeschiedene Verbindung SbCr, umhüllt von einer hellen Rinde, bestehend aus der Verbindung Sb_2Cr. Diese Rinde ist in Fig. 3 Taf. II von dem Eutektikum *B* nicht deutlich zu unterscheiden. Nach längerer Erhitzung auf 660° ist die Reaktion der Schmelze auf die zuerst ausgeschiedenen Krystalle SbCr vollständig geworden, und so haben sich aus den Dendriten die einzelnen, unregelmäſsig verteilten Polyeder der Verbindung SbCr gebildet (Fig. 4 Taf. II).

Von 49.8—52.5 Atomproz. Cr sind die Verbindungen homogen, wodurch die Annahme von Mischkrystallen bestätigt ist.

Zwischen 52.5 und 58.0 Atomproz. Cr sind die groſsen Nadeln des Mischkrystalls *e* in einem grobkörnigen Eutektikum *E* zu sehen.

Von 58.0—95.0 Atomproz. Cr bestehen die Legierungen, in Übereinstimmung mit dem Diagramm, aus den plattenförmigen Mischkrystallen *e* und dem Eutektikum *E* (Fig. 6 Taf. II).

Von 95.0—100.0 Atomproz. Cr bestehen die Reguli aus unter sich homogenen Polyedern.

Chrom und Antimon mischen sich in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen und bilden zwei Verbindungen, Sb_2Cr und SbCr. Auſserdem sind zwei Reihen von Mischkrystallen vorhanden. SbCr bildet mit Cr eine Reihe von Mischkrystallen, deren Endglied der gesättigte Mischkrystall *e* mit 52.5 Atomproz. Cr ist. Cr nimmt Sb auf, um eine Reihe von Mischkrystallen zu bilden. Das Endglied dieser Reihe ist der gesättigte Mischkrystall *e*, der 94.0 bis 95.0 Atomproz. Cr enthält.

Antimon-Zinn.

Die Legierungen des Sb mit Sn sind thermisch sowohl wie mikroskopisch mehrfach untersucht worden. Infolge der vielen Widersprüche in den Resultaten früherer Forscher[1] hat Reinders[2] dieses Metallpaar genauer untersucht. Doch scheint mir, dafs durch seine Deutung eines angeblichen Wärmeeffektes bei 310° eine unnötige Komplikation, auf die später zurückzukommen ist, in das Reinderssche Diagramm hineingebracht worden ist. Schliefslich hat Gallagher[3] die Sb-Sn-Legierungen wieder hergestellt, sie auf verschiedene Temperaturen längere Zeit erhitzt, abgeschreckt und sie dann mikroskopisch untersucht. Gallagher hat seine Resultate so kurz mitgeteilt, dafs ich häufig nicht sicher bin, ob ich sie seinen Befunden entsprechend interpretiere. Doch scheint mir, da das von Gallagher gegebene Diagramm nur als Gleichgewichtsdiagramm aufgefafst werden kann, eine andere Interpretation kaum möglich.

In keiner von den früheren Untersuchungen wurde die Zeitdauer der Krystallisation berücksichtigt. Infolgedessen blieben gewisse Verhältnisse unaufgeklärt.

Reines Sn („Kahlbaum"), in dem keine Beimengungen nachgewiesen werden konnten, wurde mit reinem Sb in Glasröhren zusammengeschmolzen und die Abkühlungskurven der Legierungen bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle 3 und in dem Diagramm Fig. 3 zusammengestellt.

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation besteht aus drei Ästen, AB, BC, CD mit Knicken bei B und C, an welche die Linien nonvarianten Gleichgewichtes Ba und Cc sich anschliefsen. Wie das Zustandsdiagramm zeigt, scheidet sich beim Abkühlen der Sb-reichen Schmelzen kein reines Sb, sondern eine Reihe Sn-haltiger Mischkrystalle aus. Die Zusammensetzung des Endgliedes a dieser

[1] Roland-Gosselin, nach einer Angabe von Charpy, *Metallog.* 1 (1898), 197. — Heycock-Neville, *Journ. Chem. Soc.* 1890, 330—387. — van Bijlert, *Zeitschr. Phys. Chem.* 8 (1891), 357. — Stead, *Metallog.* 2, Nr. 4. — Behrens, Versl. Kon. Academie van Wetenschappen te Amsterdam (1898), S. 58. — Gautier, Contrib. à l'Etude des Alliages (1896), S. 116. — Charpy, Contrib. à l'Etude des Alliages (1897), S. 144.

[2] *Z. anorg. Chem.* 25 (1900), 113.

[3] *Journ. Phys. Chem.* 10 (1906), 93.

Tabelle 3.

Gew.-% Sb	Atom-% Sb	Temp. d. Beg. d. Krystallisat. in ° C	Temp. des 1. Haltep. in ° C	Temp. des 2. Haltep. in ° C	Zeit in Sek.
100	100	630	—	—	
99	99	627	—	—	
96	96	621	418	—	
90	89.9	604	421	—	
80	79.8	573	422	—	
75	74.8	550	421	—	
70	69.8	521	420	—	
65	64.8	502	420	—	
60	59.8	477	419	—	
55	54.8	449	422	243	[10]
50	49.8	421	—	244	[15]
45	44.8	406	—	—	—
40	39.8	391	—	243	80
35	34.8	377	—	—	—
30	29.8	357	—	243	145
25	24.8	337	—	—	—
23	22.8	327	—	—	—
21	20.8	320	—	—	—
20	19.8	313	—	243	210
19	18.9	309	—	—	—
17	16.9	300	—	—	—
15	14.9	287	Ende d. Intervalls.	243	240
10	9.9	254	—	243	280
7.5	7.4	243	236	—	—
5	4.95	240	233	—	—
3	2.97	236	232	—	—
1	0.99	233	231	—	—
0	0	231	—	—	—

Reihe wurde in der Weise bestimmt, dafs die Reguli mit 89, 90, 91 und 94 Atomproz. Sb auf 400° 36 Stunden lang erhitzt und nach gewöhnlicher Abkühlung mikroskopisch untersucht wurden. Die Reguli mit 94 und 91 Atomproz. Sb bestanden aus unter sich homogenen Polyedern; auf der Schliffläche der Legierung mit 90 Atomproz. Sb war das zweite Strukturelement deutlich zu erkennen.

Bei 420° tritt bei gewöhnlicher Abkühlung in den Schmelzen von 50 bis etwa 96 Atomprozent Sb, nach Ausscheidung der Sb-reichen Mischkrystalle *a*, die Bildung einer neuen Krystallart ein,

welche die ursprünglich ausgeschiedenen Sb-reichen Mischkrystalle vollständig umhüllt. (Fig. 3 und 5 Tafel III.) Infolge dieser Umhüllung treten bei 420° auf der Abkühlungskurve keine gut ausgeprägten Haltepunkte auf, sondern die Abkühlungsgeschwindigkeit

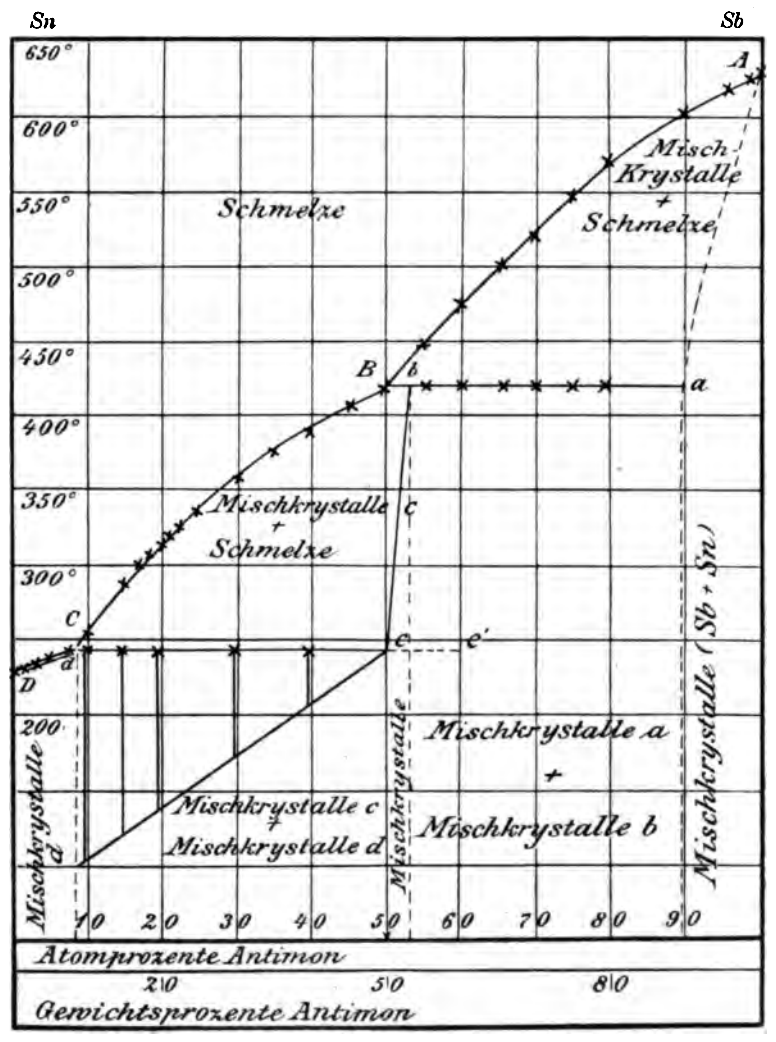


Fig. 3.

wird nur verzögert und zwar anfangs stark und späterhin von etwa 400° wenig. Dementsprechend wurde der Rest der Schmelze zinnreicher als wenn jene Umhüllung ausgeblieben wäre, und es konnten auf den Abkühlungskurven bis 60 Atomproz. Sb deutliche Halte-

punkte bei 243° aufgefunden werden. In den so gekühlten Reguli waren von 50—60 Atomproz. Sb deutlich drei Strukturelemente voneinander zu unterscheiden, erstens die hellen Sb-reichen Mischkrystalle, zweitens eine weniger helle Krystallart, deren Zusammensetzung sich 50 Atomproz. Sb nähert, und drittens ein dunkel geätzter Sn-reicher Mischkrystall. Erhitzt man die in der gewöhnlichen Weise abgekühlten Reguli mit 46.8, 47.8, 48.8, 49.8, 50.8, 51.8, 52.8, 54.8 und 59.8 Atomproz. Sb 16 Stunden auf 360° und kühlt sie dann in gewöhnlicher Weise ab, so findet man, daſs die Legierungen mit 49.8, 50.8 und 51.8 vollständig homogen geworden sind, während in den Sb-reicheren Legierungen durchweg die Mischkrystalle *a* zurückgeblieben waren. Die Wirkung dieser Exposition ist beim Vergleich von Fig. 3 mit Fig. 4 und Fig. 5 mit Fig. 6 Taf. III nicht zu verkennen. Die Schliffläche des exponierten Regulus (Fig. 4 Taf. III) ist bis auf einige kleine Löcher vollständig homogen geworden. In Fig. 6 Taf. III sieht man den primär ausgeschiedenen Mischkrystall *a* umgeben von einer homogenen Grundmasse. Bei 420° sind also im Gleichgewicht miteinander die Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes *B* und die beiden Mischkrystalle *b* und *a*. Bei langsamer Abkühlung nimmt der Mischkrystall *b* aus der mit ihm in Berührung Sn-reichen Lösung Sn auf und ist schlieſslich bei 243° in eine Krystallart *C*, deren Zusamensetzung der Formel SbSn entspricht, umgewandelt. Daſs die Zusammensetzung des Mischkrystalles *c* jener Formel entspricht, ergibt sich aus der Tatsache, daſs die Zeitdauer der Krystallisation bei 243° für 49.8 Atomproz. Sb Null wird.

Reinders, welcher die Abkühlungskurven von je 70—80 g der Legierungen untersuchte, fand bei 310° einen kleinen thermischen Effekt. Gallagher, der je 400 g der Legierungen zur Bestimmung der Abkühlungskurven verwandte, fand von 20—60 % Sb ebenfalls einen sehr kleinen thermischen Effekt bei 319° und bei der Legierung von 60 % Sb und mehr einen ebenfalls sehr geringen thermischen Effekt bei 313°. Ich konnte diese kleinen Haltepunkte bei einer Menge von 25 g Legierung nicht finden. Auch gelang es mir nicht, diese Haltepunkte bei den Legierungen mit 17, 19, 20, 21, 23, 25, 35 und 45 % Sb zu finden, wenn ich ihre Menge bis auf 130 g steigerte. Ferner gibt Gallagher an, daſs durch die fragliche von ihm beobachtete Wärmetönung bei 319 bzw. 313° die Struktur der Legierungen nicht geändert wird. Infolgedessen kann es sich also, wenn diese jedenfalls sehr geringe Wärmetönung

wirklich vorhanden ist, nicht um eine Reaktion handeln, bei der sich die Zusammensetzung der Krystallart ändert, sondern nur um eine Umwandlung einer β- in eine α-Form. Da aber sowohl Reinders als auch Gallagher die Zeitdauer der von ihnen bei etwa 315° gefundenen Reaktion nicht angeben, so kann auf Grundlage ihrer thermischen Angaben diese Frage nicht mit Sicherheit entschieden werden. Jedenfalls liegen keinerlei Gründe vor, die Bildung einer neuen Krystallart bei etwa 315° anzunehmen.

Die Reguli 0—8 Atomproz. Sb waren nach gewöhnlicher Abkühlung ziemlich homogen. Erst in der Legierung mit 9 Atomproz. Sb fanden sich kleine primär ausgeschiedene Würfel des Mischkrystalles *c*. Diese Krystalle verschwanden auch nach einer 20stündigen Exposition der Legierung mit 9 Atomproz. Sb nicht. Man kann also von 0—8 Atomproz. Sb eine Reihe von Mischkrystallen herstellen. Die Konzentration von 8 Atomproz. Sb, das Endglied dieser Reihe von Mischkrystallen, stimmt mit der Angabe von Gallagher, welcher ebenfalls für dieselbe 8 % angibt, vollständig überein.

Extrapoliert man die Konzentration des Endgliedes dieser Reihe von Mischkrystallen *d* auf Grundlage der thermischen Daten, indem man die Krystallisationsintervalle auf den Abkühlungskurven der Schmelzen von 0—7.5 Atomproz. Sb ermittelt, so findet man die Zusammensetzung des Endgliedes *d* dieser Reihe von Mischkrystallen zu 10.5 Atomproz. Sb. Die Differenz von 2.5 Atomproz. Sb dürfte darauf zurückzuführen sein, dafs die Krystallisationsintervalle wegen zu grofser Abkühlungsgeschwindigkeit etwas zu grofs waren.

Struktur der Legierungen.

Die polierten Reguli wurden von 0—20 Atomproz. Sb mit verdünnter Salzsäure geätzt und die übrigen Legierungen mit einer 10%igen alkoholischen Lösung von $FeCl_3$.

Von 0—8 Atomproz. Sb unterscheidet sich die Struktur der Legierungen nicht von der des reinen Zinns.

Von 8—39.8 Atomproz. Sb treten die kubischen Krystalle von der Zusammensetzung SbSn in zunehmender Menge auf. In Fig. 1 (Tafel III) sieht man diese vom Ätzmittel wenig angegriffenen Krystalle in der dunkelgefärbten Grundmasse des Mischkrystalles *d*. In Fig. 2 Taf. III hat die Menge dieser Krystalle erheblich zugenommen.

Von 40.0—52.8 Atomprozent Sb findet man, wie erwähnt, in den gewöhnlich gekühlten Legierungen drei Strukturelemente: Die

Krystalle *b* umhüllt von Krystallen *c* und schliefslich den Mischkrystall *d* (Fig. 3 Taf. III). Nach dem Exponieren auf 360° werden die Legierungen mit 49.8, 50.8, 51.8 Atomproz. Sb homogen, während in dem Regulus mit 48.8 Atomproz. Sb der Krystall *d* deutlich zu sehen ist.

Von 52.8 Atomproz. Sb tritt eine neue Krystallart auf, die von Säuren noch weniger angegriffen wird als der Mischkrystall *b*. Diese Krystallart ist das Endglied der Sb-reichen Mischkrystalle *a*, welche sich aus allen Schmelzen von 52.8 bei 89.9 Atomproz. Sb primär bildet. In allen gewöhnlich gekühlten Legierungen von 52.8—59.8 Atomproz. Sb waren, wie erwähnt, drei Strukturelemente deutlich zu erkennen. Nach dem Erhitzen auf 360° waren nur die beiden Mischkrystalle *a* und *b* zu sehen. Die in der gewöhnlichen Weise abgekühlten Legierungen von 60—96 Atomproz. Sb bestanden aus zwei Strukturelementen, dem Mischkrystall *a*, umgeben von dem Mischkrystall *b*; die Anwesenheit des bei gewöhnlicher Kühlung zuletzt sich bildenden Mischkrystalles *d* war hier nicht zu konstatieren, weil derselbe offenbar infolge von Diffusion während der Abkühlung verschwunden war.

Von 89.9—100 Atomproz. Sb bestehen die exponierten Legierungen aus unter sich homogenen Polyedern.

Sb und Sn mischen sich in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen und bilden miteinander drei Reihen von Mischkrystallen. Diese Reihen erstrecken sich von 0—8, von 49.8—52.8 und von 90—100 Atomproz. Sb. Das Endglied der mittleren Reihe von Mischkrystallen kann seiner einfachen Zusammensetzung wegen auch als eine chemische Verbindung aufgefafst werden.

Nachdem ich die Resultate meiner Untersuchungen der Sb-Sn-Legierungen beschrieben habe, mufs ich noch auf die Resultate von Reinders und Gallagher, welche diese Legierungen sorgfältig untersucht haben, etwas eingehen. Die in Reinders Diagramm (Figur 4) dargestellte Auffassung wäre in drei Punkten, entsprechend den Resultaten meiner Versuche, abzuändern; erstens bildet sich bei 310° keine neue Krystallart, zweitens existiert zwischen 50 und 53 Atomproz. Sb eine Reihe von Mischkrystallen und drittens liegt kein Grund für die Annahme vor, dafs die Löslichkeit von Sn in Sb bei den Sb-reichen Mischkrystallen so

stark mit fallender Temperatur abnimmt, wie es REINDERS durch die Kurve *a d* (Fig. 4) zum Ausdruck bringt.

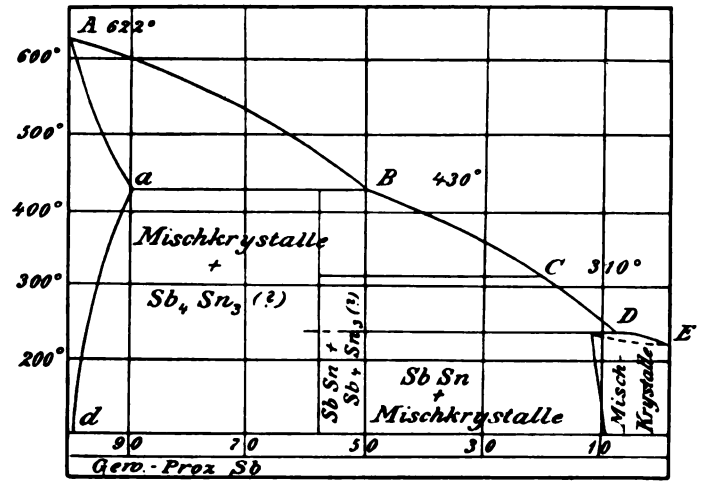


Fig. 4.

Was die Darstellung von GALLAGHER (Fig. 5) betrifft, so ist zu bemerken, daſs die Gestalt der Kurven N_1 N_4 und M_1 M_3, welche nach

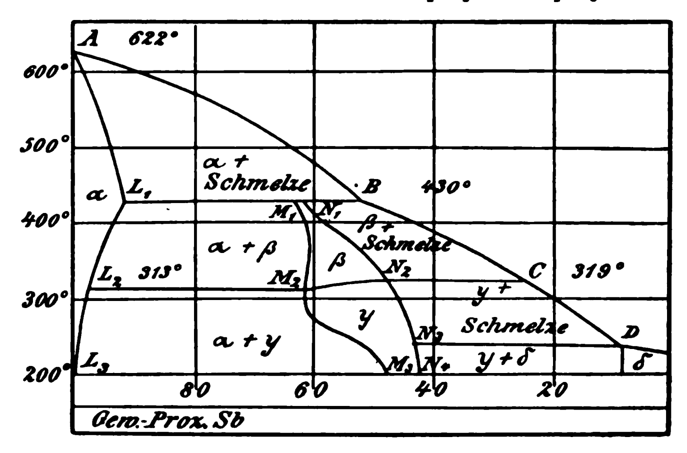


Fig. 5.

GALLAGHER das Zustandsfeld homogener Mischkrystalle begrenzen sollen, eine auſserordentlich unwahrscheinliche und auch theoretisch unverständliche ist, da bei 430° nach GALLAGHER, auſser dem Mischkrystall L_1, und der Schmelze B sich mit diesen nicht ein bestimmter Mischkrystall, sondern eine Reihe von Mischkrystallen,

deren Zusammensetzung sich zwischen N_1 und M_1 ändern würde, im Gleichgewicht befinden sollte. Ferner deutet GALLAGHER durch den Verlauf der Kurve $M_1 M_2 M_3$ an, dafs die Grenze der Mischbarkeit der Krystallarten α und γ unterhalb 250° stark abnimmt. Dieser Schlufs ist wohl deshalb nicht berechtigt, weil die Geschwindigkeit einer solchen Reaktion schon durch Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur bedingt sein könnte. Dasselbe gilt auch für die von GALLAGHER bestimmte Kurve L_1, L_2, L_3. Er erhitzte die entsprechenden unhomogenen Legierungen auf Temperaturen etwa oberhalb der Kurve L_1, L_2, L_3 und fand, dafs erst nach dem Überschreiten dieser Kurve die Legierungen homogen wurden. Exponiert man dieselben auf 400°, so werden sie, wie ich fand und wie auch aus den Angaben von GALLAGHER folgt, homogen. Doch wurden diese Legierungen bei langsamer Abkühlung, wenn man die Kurve L_1, L_2, L_3 durchschreitet, nicht wieder inhomogen und doch wäre dieses die Bedeutung der Kurve in einem Gleichgewichtsdiagramm.

Die in dem von mir ausgearbeiteten Gleichgewichtsdiagramm gegebene Auffassung der von mir beobachteten Tatsachen, aus denen auf die der direkten Beobachtung nicht zugänglichen Gleichgewichtsverhältnisse geschlossen werden kann, wird den Tatsachen nach allen Richtungen hin gerecht.

Antimon-Silicium.

Reines Sb („Kahlbaum") wurde mit einem Si zusammengeschmolzen, das folgende Zusammensetzung hatte:[1]

Si	98.07 %
Fe	0.95 %
Al	0.39 %
Rückstand ($C + SiO_2$) . .	1.27 %.

Zur Bestimmung der Abkühlungskurven wurden Sb und Si in solchen Mengen eingewogen, dafs ihr Volumen jedesmal 4 ccm betrug.

Aus den Sb-Si-Schmelzen krystallisiert keine Verbindung, da aus allen Schmelzen der Rest beim Schmelzpunkte des Sb krystallisiert. Dieser Rest mufs also praktisch reines Sb sein. Die primär

[1] GUERTLER u. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 47 (1905), 165.

Tabelle 4.

Gewichts-% Sb	Atom-% Sb	Temp. d. Beginns der Krystallisation in °C	Temp. des Haltepunktes in °C	Zeitdauer in Sek.
100	100	630	630	240
99.5	97.9	—	630	240
99	96.0	—	629	230
98	91.8	—	629	230
97	88.7	1110	628	220
96	85.1	1140	629	220
94	78.8	1220	629	220
90	68.1	1248	629	200
80	48.7	1276	630	160
70	35.5	1300	629	140
60	26.2	1330	629	110
50	19.1	1348	630	60
30	9.2	1385	629	30
20	5.6	1396	629	20
5	1.2	1412	630	10
0	0	1414	—	165

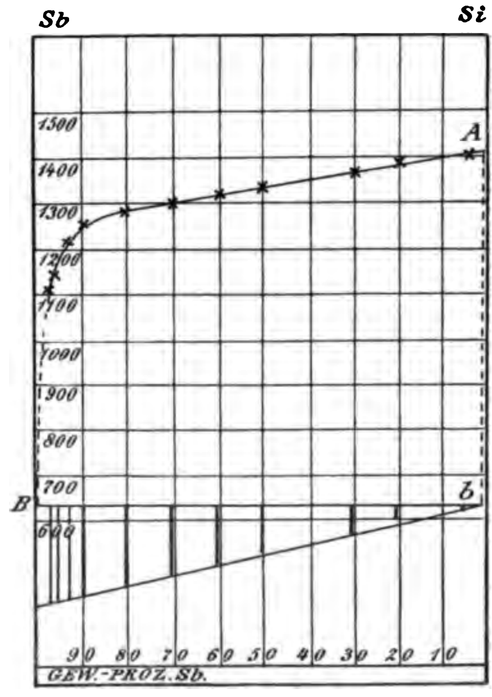


Fig. 6.

ausscheidenden Krystalle sind jedoch nicht reines Si, sondern Si-reiche Mischkrystalle. Das Endglied dieser Reihe von Mischkrystallen enthält etwa 1.0% Sb. Die Zusammensetzung dieses Mischkrystalls wurde in der Weise festgestellt, dafs Legierungen mit 1.0% und 2.0% Sb 10 Stunden auf 600° exponiert und nachher mikroskopisch untersucht wurden. Der Regulus mit 1.0% Sb bestand aus grofsen Polyedern, welche durch sehr feine Linien voneinander getrennt sind. In der Legierung mit

2.0 % Sb war zwischen jenen Krystalliten das Sb deutlich sichtbar.

Die Schmelzkurve selbst fällt langsam von dem Schmelzpunkte des Si mit abnehmendem Si-Gehalt, bis derselbe auf etwa 6 % gesunken ist. Nachdem hier eine Temperatur von 1200° erreicht ist, fällt die Schmelzkurve mit abnehmendem Si-Gehalt steil zum Schmelzpunkt des Sb bei 630° ab. Entsprechend diesem steilen Abfall konnten Knicke auf den Abkühlungskurven, welche dem Beginne der Krystallisation der Si-reichen Mischkrystalle entsprechen, nicht festgestellt werden.

Auf den polierten Schliffflächen der Reguli mit 1—95 % Si waren auch, ohne vorhergehende Ätzung, makroskopische Si-Nadeln zu sehen. Zum Ätzen diente verdünnte HNO_3.

In vollkommener Übereinstimmung mit dem Diagramm enthielten alle Legierungen zwischen 0.5 und 99.0 % Si die primär ausgeschiedenen Nadeln des Si-reichen Mischkrystalls in einer Grundmasse, die dem Ansehen nach von reinem Sb sich nicht unterscheidet. In einer Legierung mit 0.3 % Si waren die Nadeln nicht mehr zu sehen; eine Tatsache, die vielleicht eine sehr beschränkte Löslichkeit des Si in krystallisiertem Sb andeutet. Die Legierung mit 99.0 % Si war, wie oben erwähnt, vollkommen homogen.

Wismut-Silicium.

Zur Herstellung der Schmelze dienten reines Bi und das Si, dessen Zusammensetzung S. 19 angegeben ist. Zur Schmelzung wurden immer 3.5 ccm der Mischungen beider Metalle genommen und bis 1500° in Porzellanröhren erhitzt. Ein nicht erheblicher Teil des Bi sublimiert an die kalten Rohrwände, wodurch die Zeitdauer der Haltepunkte bei 263° etwas verkürzt wurde.

Das Hauptresultat dieser Versuche ist in der Feststellung der Tatsache, dafs flüssiges Si und Bi beim Schmelzpunkte des Si ineinander nicht löslich sind, denn trotz möglichst gutem Durcheinanderrühren der beiden flüssigen Elemente wurden auf den Abkühlungskurven der Schmelzen verschiedener Gesamtzusammensetzung Haltepunkte nur beim Schmelzpunkte des Si und beim Schmelzpunkte des Bi gefunden. Dementsprechend bestehen die Reguli von 5—98 % Bi aus zwei Schichten, von denen die eine aus Si, in dem mikroskopische Einschlüsse von Bi nicht nachweisbar sind,

Tabelle 5.

Gew.-%₀ Bi	Atom-% Bi	Temp. d. Beg. d. Krystallisat. in ° C	Temp. des 1. Haltepunkt. in ° C	Zeit in Sek.	Temp. des 2. Haltepunkt. in ° C	Zeit in Sekt.
100	100	267	—	—	—	330
99.5	96.5	264	—	—	264	330
99	93.1	—	—	—	263	320
98	87.0	—	1416	10	263	310
97	81.8	—	1413	15	264	310
90	55.1	—	1414	40	263	260
70	24.2	—	1414	85	264	160
50	12.0	—	1414	120	263	130
20	3.3	—	1415	135	264	35
5	0.7	—	1415	150	264	10
0	0	—	1414	165	—	—

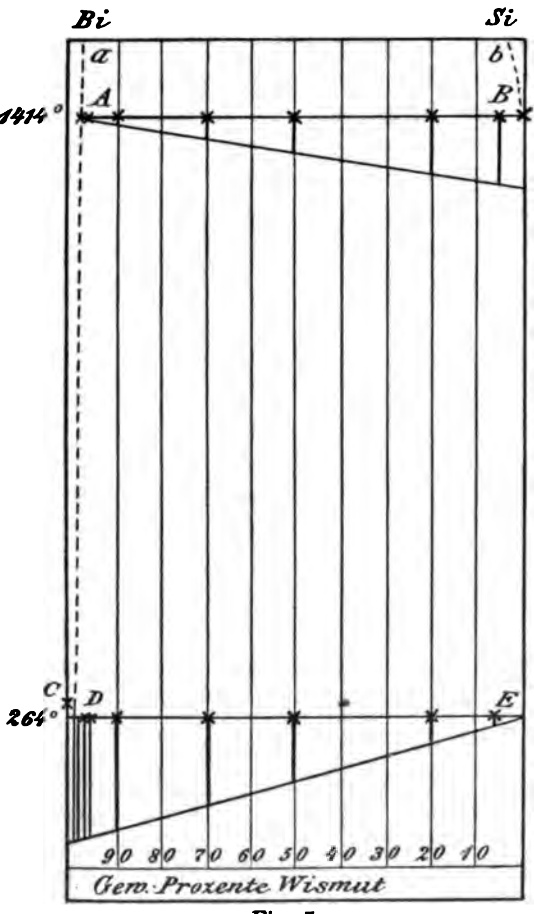


Fig. 7.

besteht. Die andere, schwerere Schicht ist in ihrer Hauptmasse Bi, in welchem lange Si-Nadeln auch makroskopisch deutlich zu erkennen sind. Die Anzahl dieser Nadeln ist nicht sehr grofs, sie ist besonders im unteren Teil der schweren Schicht gering und nimmt im oberen Teil entsprechend der Saigerung etwas zu. In Reguli mit 0.8, 0.5 und 0.2 $^0/_0$ Si sind die charakteristischen Nadeln des Si nicht mehr zu erkennen. Es scheint also, dafs Bi in krystallisiertem Zustande etwas Si zu lösen vermag, doch möchte ich das nicht als sicher festgestellt betrachtet wissen, da sich diese

Reguli ihrer Härte nach von reinem Bi nicht wesentlich unterscheiden.

Die von mir gefundene geringe Erniedrigung des Bi-Schmelzpunktes (von etwa 3°) durch Si-Zusatz könnte auch durch eine Beimengung des Si verursacht sein, obwohl Fe und Al, die beiden nachgewiesenen Beimengungen des Si, den Schmelzpunkt des Bi nicht merklich erniedrigen. Die Frage nach der Löslichkeit des Si in Bi bei tieferen Temperaturen bleibt also noch offen. Bei 1414° lösen sich aber nicht mehr als 2.0% Si in Bi.

Wismut-Chrom.

In Tabelle 6 und im Diagramm Fig. 8 sind die den Abkühlungskurven entnommenen Angaben zusammengestellt.

Tabelle 6.

Gew.-% Bi	Temp. des 1. Haltepunktes in ° C	Zeitdauer in Sekunden	Temp. des 2. Haltepunktes in ° C	Zeitdauer in Sekunden
100	—	—	268	220
99.7	—	—	267	190
97	—	—	268	170
80	1553	10	268	150
50	1551	30	267	100
30	1551	40	—	—
20	1553	55	—	—
0	1553	60	—	—

Schmilzt man Bi und Cr zusammen und läfst die gut durchgerührte Mischung abkühlen, so findet während der Abkühlung bei den mittleren Konzentrationen zweimal ein Halten der Temperatur statt. Diese Punkte liegen bei 1553° und 268°. Merkwürdigerweise stimmt die Temperatur 1553° nicht mit dem Chromschmelzpunkt 1515° überein.

Die gegenseitige Löslichkeit der geschmolzenen Metalle Bi und Cr ist beim Schmelzpunkte des Cr auffallend gering, ihr Betrag kann, als zu gering, nicht angegeben werden. Die thermischen Resultate wurden durch eine analytische und mikroskopische Untersuchung bestätigt. Es konnte weder Cr in der Bi-Schicht noch Bi in der Cr-Schicht analytisch nachgewiesen werden und unter dem Mikroskop waren beide Schichten vollkommen homogen.

Die Tatsache, dafs die Zeitdauer bei 268° in allen Fällen zu gering ist, ist darauf zurückzuführen, dafs der Schmelzpunkt des Cr (1553°) und der Siedepunkt des Bi (1570° extrapoliert von Barus 1894) sich voneinander wenig unterscheiden, infolgedessen kondensiert sich ein nicht unerheblicher Teil des Bi an den oberen Teilen des Schmelzrohres, wodurch die Menge des Bi, dessen Abkühlung beobachtet wurde, sich verringert. Beim Versuch, 70 und 80 % Cr mit 30 und 20 % Bi zusammenzuschmelzen, wurde die ganze Menge des Bi aus dem unteren Teile des Schmelzrohres an den oberen Teil des Rohres getrieben, wodurch die Haltepunkte bei 268° verschwanden.

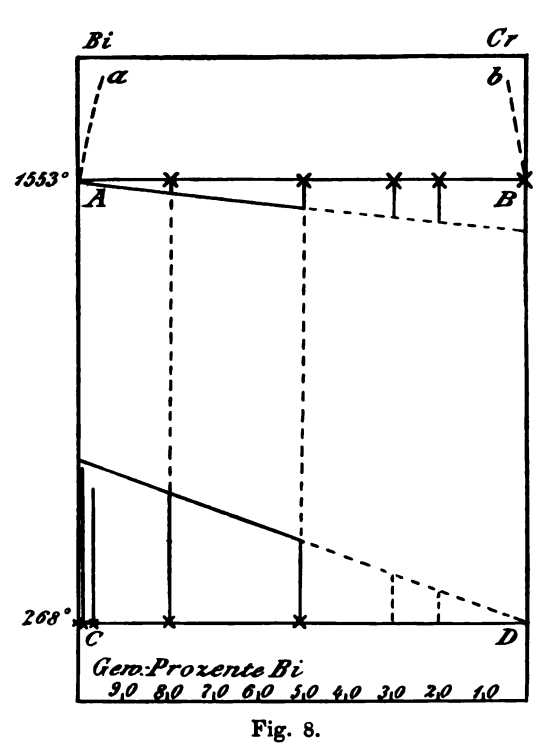


Fig. 8.

Der Verlauf der in Fig. 8 angedeuteten Löslichkeitskurven der beiden flüssigen Metalle *Aa* und *Bb* ist nicht festgestellt worden.

Mangan-Zinn.

Reines Zinn („Kahlbaum"), in dem keine Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten, wurde mit dem Mangan, dessen Zusammensetzung S. 21 angegeben ist, zusammengeschmolzen. Die Eigenschaften der Abkühlungen sind in der Tabelle 7 und in dem Diagramm Fig. 9 zusammengestellt.

Wie aus dem Diagramm Fig. 9 ersichtlich, fällt die Schmelzkurve vom Schmelzpunkte des Mn, *A*, bis zum Schmelzpunkte des reinen Sn, *E*. Auf der Schmelzkurve finden sich drei deutliche Knicke bei *B*, *C* und *D*.

Aus den Mn-reichen Schmelzen scheidet sich beim Abkühlen nicht reines Mn, sondern Sn-haltige Mischkrystalle aus. Der

Tabelle 7.

Gew.-% Mn	Atom-% Mn	Temp. d. Beginns der Krystallisation in ° C	Temp. des 1. Haltepunktes in ° C	Zeitdauer in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes in ° C	Zeitdauer in Sek.	Temp. des 3. Haltepunktes in ° C	Zeitdauer in Sek.	Temp. des 4. Haltepunktes in ° C	Zeitdauer in Sek.
100	100	1228	—	—	—	—	—	—	—	—
98	99.1	1225	—	—	—	—	—	—	—	—
95	97.6	1209	—	—	—	—	—	—	—	—
90	95.1	1188	990	10	—	—	—	—	—	—
80	89.8	1116	988	35	—	—	—	—	—	—
75	86.7	1075	988	40	—	—	—	—	—	—
70	83.5	1030	990	70	—	—	—	—	—	—
67.5	81.8	1016	989	70	—	—	—	—	—	—
65	80.1	989	—	90	—	—	—	—	—	—
60	76.5	982	—	—	897	20	—	—	—	—
55	72.5	972	—	—	898	30	—	—	—	—
52.5	70.5	967	—	—	899	45	—	—	—	—
50	68.4	950	—	—	896	50	—	—	—	—
48	67.1	934	—	—	897	60	—	—	—	—
47	65.7	928	—	—	896	35	—	—	—	—
45	63.9	890	—	—	—	—	546	10	—	—
40	59.0	861	—	—	—	—	547	40	—	—
36	54.9	846	—	—	—	—	548	55	—	—
34	52.7	830	—	—	—	—	549	70	—	—
32	50.4	810	—	—	—	—	549	85	—	—
30	48.1	798	—	—	—	—	549	70	231	30
23	39.3	742	—	—	—	—	548	70	230	90
16	29.2	671	—	—	—	—	547	60	230	160
10	19.4	595	—	—	—	—	548	25	231	210
7	14.2	538	—	—	—	—	—	—	230	230
5	10.2	532	—	—	—	—	—	—	231	240
2.5	5.3	476	—	—	—	—	—	—	230	265
0.5	1.0	—	—	—	—	—	—	—	231	290
0	0	230	—	—	—	—	—	—	—	—

gesättigte Mischkrystall mufs gegen 4 Atomproz. Sn enthalten, denn die Krystallisationsdauer bei der Temperatur der eutektischen Horizontalen *Bb* wird bei 4 Atomproz. Sn gleich Null. Diese Tatsache wurde auch mikroskopisch bestätigt. Nach 10stündigem Exponieren der Legierungen mit 1, 3, 4, 5 Atomprozent Sn auf 950°, waren die Legierungen mit 1.3 und 4 Atomproz. Sn vollständig homogen,

während sich bei 5 Atomproz. Sn die ersten geringen Mengen des zweiten Elementes fanden.

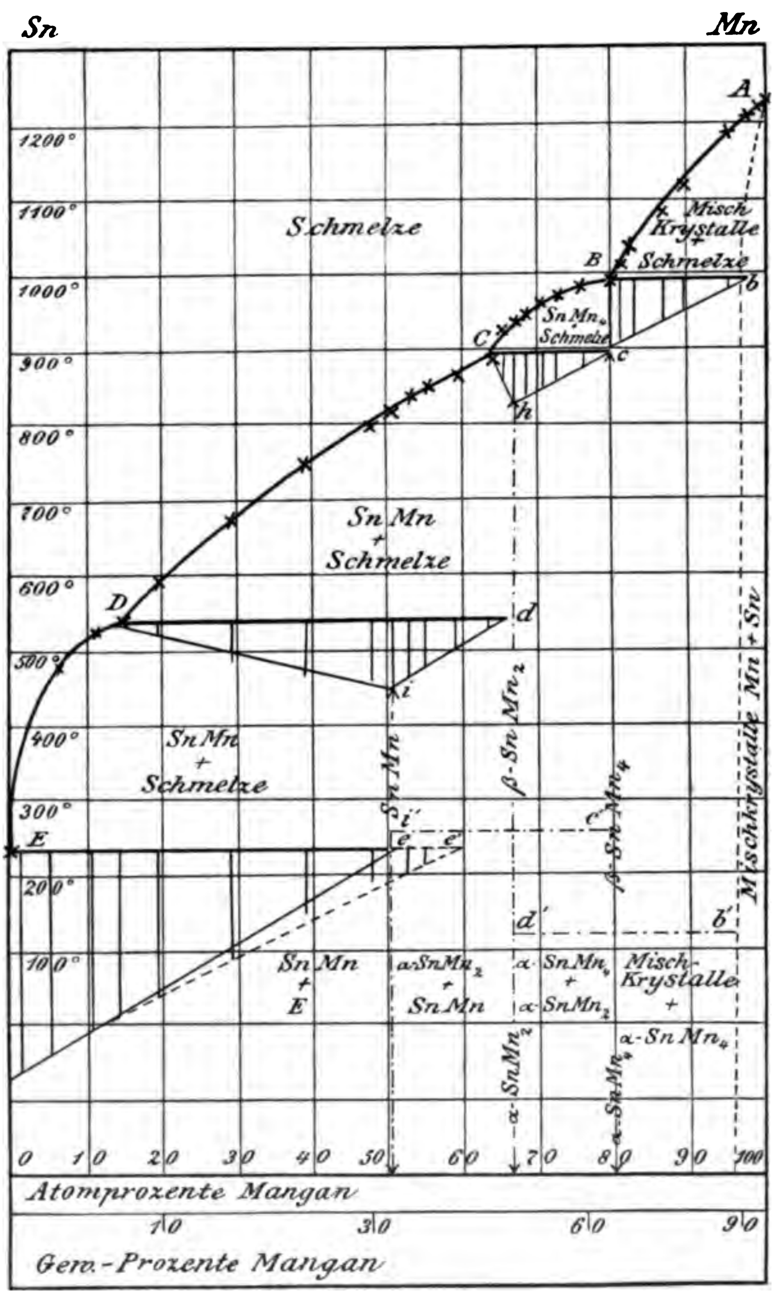


Fig. 9.

Die Verbindung $SnMn_4$.

Bei 989°, der Temperatur der eutektischen Horizontale *Bb*, setzen sich die primär ausgeschiedenen Mn-reichen Mischkrystalle *b* mit der restierenden Schmelze *B* in eine Verbindung um. Die Zusammensetzung der Verbindung ergibt sich wie folgt.

1. Die Zeitdauer der Krystallisation auf der eutektischen Horizontale *Bb* erreicht mit 90 Sekunden ihren gröſsten Wert für eine Schmelze mit 80.1 Atomproz. Mn.

2. Die Zeitdauer bei 898° verschwindet bei 79.8 Atomproz. Mn.

Aus obigen Bestimmungen erhält man 79.9 Atomproz. Mn als Mittelwert; 80.0 Atomproz. Mn ist aber der Mn-Gehalt der Verbindung $SnMn_4$.

Mit dieser Folgerung stimmt die Struktur überein. Nach langsamer Abkühlung besteht eine Legierung mit einem Mn-Gehalt von 80.1 Atomproz. aus Polyedern, zwischen denen man nur sehr feine Linien sehen kann. $SnMn_4$ ist nicht so spröde wie das Mn und läſst sich gut polieren. Die Farbe der polierten Fläche ist poliertem Stahl ähnlich. Von verdünnten Säuren wird die Verbindung langsamer als Mn und die Mischkrystalle *b* angegriffen. Ihre Härte ist 4—5.

Die Verbindung $SnMn_2$.

Bei 898°, der eutektischen Linie *Cc* entsprechend, setzen sich die Krystalle der Verbindung $SnMn_4$ mit der Schmelze *C* in eine zweite Verbindung um. Die Formel der Verbindung ergibt sich aus folgenden Tatsachen:

1. Die Krystallisationsdauer auf der eutektischen Horizontale *Cc* hat ihr Maximum bei 67.1 Atomproz. Mn.

2. Die Krystallisationsdauer bei der Temperatur von *Dd* (547°) wird zufolge Extrapolation aus den zwischen 19.4 und 63.9 Atomproz. Mn beobachteten Krystallisationszeiten bei 66.4 Atomproz. Mn gleich Null.

Als Mittel aus den beiden Werten erhält man für die Zusammensetzung der Verbindung 66.8 Atomproz. Mn, während ein Mn-Gehalt von 66.66 Atomproz. Mn der Formel $SnMn_2$ entspricht. Die Verbindung $SnMn_2$ unterscheidet sich in ihrer Farbe wenig von der Verbindung $SnMn_4$. Von verdünnten Säuren wird sie aber viel langsamer angegriffen als die Verbindung $SnMn_4$. Ihre Härte ist 3—4.

Die Verbindung SnMn (?).

Bei der Temperatur 541°, der eutektischen Linie *Dd* entsprechend, bildet sich eine dritte Verbindung. Diese Reaktion verläuft aber nicht vollständig, sondern ein Teil der Krystalle $SnMn_2$ wird durch Umhüllung mit der Verbindung SnMn (?) der Berührung mit der Schmelze *D* entzogen. Die Folge hiervon ist, dafs der eutektische Haltepunkt bei 230° bis 55.0 Atomproz. Mn verfolgt werden konnte. Erhitzt man die Legierungen mit 50, 50.5, 51 und 52 Atomproz. Mn 64 Stunden auf 530° (ca. 20° unterhalb der Bildungstemperatur der Verbindung) und bestimmt darauf die Abkühlungskurven, so wurde nur bei der Legierung mit 50.0 Atomproz. Mn ein kurzer Haltepunkt bei 230° gefunden.

Da erstens die Zeitdauer der Krystallisation bei 530° ihr Maximum bei 50.4 Atomproz. Mn hat und da zweitens das Ende der Horizontalen *Aa* durch Verlängerung der Reaktionszeit auf 50.5 Atomproz. Mn reduziert werden konnte, so wäre der fraglichen Verbindung die Formel SnMn zuzuschreiben. Die der Formel SnMn entsprechende Legierung enthielt aber selbst nach 80stündigem Exponieren auf 530° noch erhebliche Mengen der vom Ätzmittel gelbgefärbten Verbindung $SnMn_2$, umgeben vom hellen SnMn (?) und vom dunkelgeätzten Sn (Fig. 6 Taf. I). Die Reaktion ist also, trotz der langen Expositionsdauer, nicht vollständig geworden, daher ist die Formel SnMn nicht sicher erwiesen. Die Verbindung SnMn (?) ist silberweifs und wird von verdünnten Säuren weniger angegriffen als die Verbindung $SnMn_2$.

Von 14.2—0 Atomproz. Mn scheidet sich die Verbindung SnMn (?) primär aus.

Die Struktur der Legierungen.

Die auf thermischem Wege erhaltenen Resultate wurden durch die mikroskopische Untersuchung im allgemeinen bestätigt. Von 0—50 Atomproz. Mn war das Schleifen der Reguli schwierig, weil dieselben die harten Krystalle der Verbindung SnMn (?), welche häufig ausbrachen, enthielten. Das Schleifen der Reguli von 50 bis 100 Atomproz. Mn verursacht keine besondere Schwierigkeit. Die Schliffflächen der Reguli von 0—60 Atomproz. Mn wurden mit dem Dampf von konzentrierter HNO_3, von 60—80 Atomproz. Mn mit $FeCl_3$-Lösung und die der Mn-reicheren Legierungen mit verdünnter HNO_3 geätzt.

Von 100—96 Atomproz. Mn bestanden die Legierungen aus

Polyedern von ca. $^1/_4$ mm Durchmesser. Fig. 1 Tafel IV zeigt die dieser polyedrischen Struktur entsprechende polygonale Zeichnung auf der Schliffläche des Mn. Auf den Flächen der Polygone sieht man sternförmige Krystalliten, welche wahrscheinlich Beimengungen zuzuschreiben sind. Auf den Schliffflächen der Konglomerate, welche aus Sn-Mn-Mischkrystallen bestehen, fehlen diese sternförmigen Krystalliten.

Auf den Schliffflächen von 96 Atomproz. Mn an tritt ein neues, durch HNO_3 weniger angreifbares Strukturelement auf, dessen Menge bis 80.1 Atomproz. Mn zunimmt, bei welcher Konzentration dieses Element den Regulus erfüllt. In Fig. 2 Tafel IV sieht man die durch Säure angegriffenen Krystalliten der Mischkrystalle *b* umgeben von der Verbindung $SnMn_4$. Dieselben Strukturelemente sind auch noch auf Fig. 3 Tafel IV zu erkennen; doch ist die Menge der durch HNO_3 geätzten Mischkrystalle hier, weil wir der Zusammensetzung der Verbindung $SnMn_4$ sehr nahe sind, verschwindend gering.

Von 80.1—63.9 (von *B*—*C*) krystallisiert primär die Verbindung $SnMn_4$, und zwar in plattenförmigen Krystallen. In den gewöhnlich gekühlten Legierungen von 80—63.9 Atomproz. Mn sind diese Krystalle auf allen Schliffen, sogar auf denen mit 66.6—63.9 Atomproz. Mn, sichtbar. Dieselben haben sich also dem Angriff der Schmelze *C* entzogen, obwohl eine Umhüllung der primär ausgeschiedenen Krystalle $SbMn_4$ durch die Verbindung $SbMn_2$ hier nicht einzutreten scheint. Nach 24stündigem Exponieren auf 850° (ca. 40° unterhalb der Bildungstemperatur der Verbindung $SnMn_2$) verschwanden die primär ausgeschiedenen $SnMn_4$-Krystalle in den Legierungen von 66.6—63.9 Atomproz. Mn, und in den Legierungen von 66.6—80.1 Atomproz. Mn nahm ihre Menge etwas ab. Fig. 4 Tafel IV gibt die Struktur eines gewöhnlich gekühlten Regulus mit 68.4 Atomproz. Mn, Fig. 5 Tafel IV die Struktur desselben Regulus, welcher 24 Stunden auf 850° erhitzt worden war. Bis auf geringe Reste sind die dunklen, geätzten Krystalle der Verbindung $SnMn_4$ verschwunden, wodurch die polyedrische Struktur der Grundmasse, in der sie sich befanden, deutlicher hervortritt.

Von 63.9—14.2 Atomproz. Mn zeigten alle in der gewöhnlichen Weise gekühlten Legierungen die vom Ätzmittel gelbgefärbten Krystalle der Verbindung $SnMn_2$, umhüllt von der hellen Verbindung SnMn (?) und umgeben von dem dunklen, geätzten Sn, welches in Gegenwart der Verbindung $SnMn_2$ von HNO_3 dunkelbraun gefärbt wird. Nach Exponieren auf 530° nahm die Menge der hellen Ver-

bindung SnMn (?) bedeutend zu, besonders in den Legierungen mit 48.1, 50.4 und 52.7 Atomproz. Mn. Keine von den Legierungen ist jedoch homogen geworden.

Von 14.2—0 Atomproz. Mn waren nur die ebenfalls plattenförmigen Krystalle der Verbindung SnMn (?) in einer Grundmasse des reinen Zinn zu sehen.

Die magnetischen Eigenschaften der Sn-Mn-Legierungen.

Mn und die Mn-reichen Legierungen bis ca. 5 Atomproz. Sn wirken auf eine empfindliche Magnetnadel nicht ein. Mit dem Auftreten der Verbindung $SnMn_4$ beginnt die Wirkung der Legierungen auf die Magnetnadel und hat bei 80.1 Atomproz. Mn, also bei der Zusammensetzung der Verbindung $SnMn_4$, ein Maximum. Mit weiter abnehmendem Mangangehalt nimmt dann die Magnetisierbarkeit schnell ab und verschwindet mit der Verbindung $SnMn_2$. Entsprechend der früher erwähnten Tatsache, dafs die Verbindung $SnMn_4$ sich in dem gewöhnlich gekühlten Regulus mit 63.9 Atomproz. Mn noch findet, und dafs beim Erhitzen auf 850° 24 Stunden diese Verbindung verschwindet, bemerkt man, dafs der gewöhnlich gekühlte Regulus mit 63.9 Atomproz. Mn erheblich stärker magnetisierbar ist als der nochmals erhitzte. Die Reguli von 66 resp. 63 Atomproz. Mn bis 14 Atomproz. Mn besitzen nur eine ganz geringfügige Magnetisierbarkeit, welche offenbar der Verbindung $SnMn_2$ zukommt, denn diese geringfügige Magnetisierbarkeit verschwindet mit der Verbindung $SnMn_2$, da diese Verbindung wegen der Umhüllung von $SnMn_2$ durch SnMn (?) sich noch bei 14 Atomproz. Mn findet. Die dritte Verbindung SnMn (?) ist, wie ihre Komponenten, nicht merklich magnetisierbar. Die Verbindung $SnMn_4$ verliert bei 115—119° ihre Magnetisierbarkeit vollständig, indem sie sich in eine unmagnetisierbare Form umwandelt. Bei der schwächer magnetisierbaren Verbindung $SnMn_2$ tritt eine ähnliche Umwandlung bei 260—265° ein. Diese Umwandlungen sind in dem Zustandsdiagramm Fig. 9 durch die Horizontalen *d′ b′* und *i′ c′* für normale Legierungen angedeutet.

Die Legierungen, welche die Verbindung $SnMn_4$ enthalten, sind nicht nur magnetisierbar, sondern zeigen auch permanenten Magnetismus. Bei diesen polarmagnetischen Legierungen befanden sich Pole am oberen und unteren Ende der Reguli, doch war der Nordpol bald am oberen, bald am unteren Ende derselben.

Mangan und Zinn mischen sich in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen und bilden drei Verbindungen: $SnMn_4$, $SnMn_2$ und SnMn (?). Aufserdem ist eine Reihe von Mn-reichen Mischkrystallen vorhanden, deren Endglied der gesättigte Mischkrystall mit ca. 4 Atomproz. Sn ist. Die Verbindung $SnMn_4$ ist polarmagnetisch und die Verbindung $SnMn_2$ schwach magnetisierbar, während die Verbindung SnMn nicht merklich magnetisierbar ist.

Mn-Pb-Legierungen.

Das Mangan von der S. 2 angegebenen Zusammensetzung wurde mit reinem Blei („Kahlbaum"), in dem keine Verunreinigungen nach-

Tabelle 8.

Gew.-°/₀ Mn	Atom-°/₀ Mn	Temp. d. Beg. d. Krystallisat. in °C	Temp. des 1. Haltepunkt. in °C	Zeitdauer in Sek.	Temp. des 2. Haltepunkt. in °C	Zeitdauer in Sek.
100	100	1228	—	90	—	—
97.5	99.4	1223	1197	20	—	—
95	98.7	1209	1197	30	—	—
92.5	97.9	1206	1198	50	—	—
90	97.1	1198	1198	80	326	10
70	89.8	—	1198	60	325	30
50	79.0	—	1197	40	325	50
30	62.4	—	1198	20	326	90
10	29.5	—	—	—	327	110
0	0	—	—	—	—	125

gewiesen werden konnten, zu je 3.5 ccm in Porzellanröhren zusammengeschmolzen. Erhitzt wurde bis 1500°, wobei ein Anflug auf den kälteren Teilen des Porzellanrohres sich nicht bildete.

Durch Zusatz von Pb wird der Schmelzpunkt des Mn von 1228° (E) bis auf 1197° (D) erniedrigt. Der Gehalt des mit Pb gesättigten Mn wurde auf zwei Wegen in guter Übereinstimmung zu 10.1 Gewichtsproz. Pb bestimmt.

1. Legt man durch den Schmelzpunkt des Mn und die Temperaturen des Beginns der Krystallisation der Schmelzen mit 2.5, 5 und 7.5 Gewichtsproz. Pb eine gerade Linie, so schneidet diese die eutektische Horizontale CD bei 10.3°/₀ Pb.

2. Stellt man die Zeitdauer der Krystallisation bei 1197° in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration dar, so findet man die maximale Zeitdauer der Krystallisation bei 10.0°/₀ Pb.

Hieraus ergibt sich die Konzentration des Punktes *B* im Mittel zu 10.1 % Pb.

Aus den Schmelzen von 0—10 % Pb scheiden sich bei Wärmeentziehung zuerst Mn-Krystalle aus, indem beim Fallen der Temperatur die Schmelze die Konzentration und Temperatur des Punktes *D* annimmt, dann tritt bei weiterer Krystallisation des Mn die Bildung einer zweiten Mn-armen Schicht ein, wodurch das Gleichgewicht vollständig wird und ein Haltepunkt auf den Abkühlungskurven auftritt. In den Schmelzen der Konzentrationen von *D* bis *C* sind dagegen schon zu Beginn der Krystallisation zwei Flüssigkeitsschichten vorhanden. Die Krystallisation beginnt hier in der Mn-reichen Schicht mit 10 % Sb bei 1197°. Die Zusammensetzung der Mn-armen Schicht ergibt sich auf Grundlage der Extrapolation aus der Zeitdauer der Krystallisation zu 88 % Pb. Bei 1197° lösen sich also 12 % Mn in Pb. Wenn während der Krystallisation des Mn die Mn-reiche Flüssigkeit aufgezehrt wird, beginnt die Temperatur zu fallen und aus der Mn-armen Flüssigkeit scheidet sich das Mn während der Abkühlung bis zum Schmelzpunkt des Pb allmählich vollständig aus.

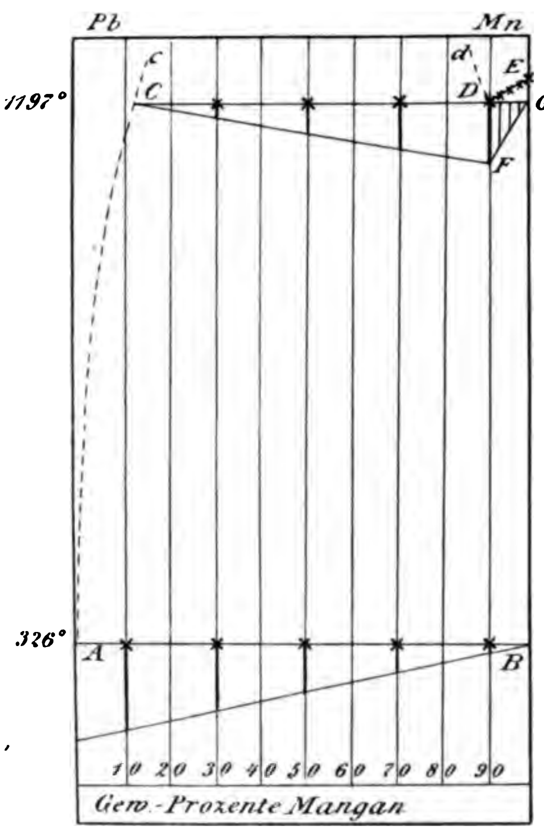


Fig. 10.

Entsprechend diesem Verlauf der Krystallisation bestehen die Reguli mit 30, 50 und 70 % Mn aus zwei Schichten, während in den Reguli von 97.5—90.0 % Mn das Zusammenfliefsen der Bleitröpfchen durch die primär gebildeten Mn-Krystalle behindert ist,

und im Regulus mit 10 $^0/_0$ Mn entsprechend der Zusammensetzung der Mn-armen Schicht (12 $^0/_0$ Mn) nur eine Schicht vorhanden ist. Die Reguli von 97.5—90 $^0/_0$ Mn enthalten zwischen Mn-Krystallen, die in überwiegender Menge vorhanden sind, Pb-Krystalliten von aufserordentlich verschiedener Gröfse. Dasselbe gilt für alle Mn-reicheren Schichten. In den Pb-reichen Schichten finden sich in den peripheren Teilen derselben Mn-Kügelchen und im Inneren derselben häufig gut ausgebildete, ziemlich flächenreiche Mn-Krystalle, welche entsprechend der grofsen Differenz in den spezifischen Gewichten der beiden Metalle eine Neigung zur Saigerung zeigen.

Die Mn-Pb-Legierungen sind nicht magnetisierbar.

Schlufs.

Die Hauptresultate dieser Untersuchungen sind in folgender Übersichtstabelle (9) zusammengestellt.

Tabelle 9.

Metallpaar	Mischbarkeit in flüssigem Zustande	Mischbarkeit in festem Zustande	Verbindungen
Sb—Mn	Vollständige	Mischkrystalle von 50—60 Atom-$^0/_0$ Mn 65—69 Atom-$^0/_0$ Mn	Sb_2Mn_3 $SbMn_2$
Sb—Cr	Vollständige	Mischkrystalle von 50—52.5 Atom-$^0/_0$ Cr 95—100 Atom-$^0/_0$ Cr	Sb_2Cr SbCr
Sb—Si	Vollständige	Mischkrystalle von 0—0.3 Gew.-$^0/_0$ Si 99.0—100 Gew.-$^0/_0$ Si	Keine
Sb—Sn	Vollständige	Mischkrystalle von 0—8.0 Atom-$^0/_0$ Sb 50.0—53.0 Atom-$^0/_0$ Sb 90.0—100.0 Atom-$^0/_0$ Sb	SbSn (?)
Bi—Cr	Mischungslücke von 0—100 Gew.-$^0/_0$ Cr	Keine	Keine
Bi—Si	Mischungslücke von 2.0—100 Gew.-$^0/_0$ Si	Mischkrystalle von 0—0.8 Gew.-$^0/_0$ Si	Keine
Mn—Sn	Vollständige	Mischkrystalle von 96—100 Atom-$^0/_0$ Mn	$SnMn_4$ $SnMn_2$ SnMn (?)
Mn—Pb	Mischungslücke von 12—90 Gew.-$^0/_0$ Mn	Keine	Keine

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. TAMMANN für sein Interesse und seine Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juni 1907.

Die quantitative Synthese von Silbernitrat und die Atomgewichte von Stickstoff und Silber.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und GEORGE SHANNON FORBES.[1]

Mit 2 Figuren im Text.

Die Zusammensetzung von Silbernitrat ist eine der fraglichen Voraussetzungen bei der lebhaften Erörterung, die neuerdings über die Atomgewichte von Stickstoff und Silber stattgefunden hat.[2] Obwohl STAS' Synthese dieses Salzes im grofsen Mafsstabe und mit viel mehr Sorgfalt als jemals vor ihm ausgeführt ist, waren doch verschiedene Einzelheiten der Untersuchung nicht mit der Sorgfalt klar gestellt, welche die moderne physiko-chemische Kenntnis verlangt. Demnach schien eine Wiederholung der Untersuchung von STAS der damit verbundenen Mühe wert zu sein und die folgenden Seiten enthalten einen kurzen Bericht über eine neunmonatliche Geistes- und Laboratoriumsarbeit über diesen Gegenstand.

Auf den ersten Blick scheint die Methode aufserordentlich einfach zu sein, da sie nur darin besteht, das reine Silber zu wägen, in Salpetersäure zu lösen und das entstehende Nitrat wieder zu wägen. Da die Methode zur Darstellung von reinem Silber bereits festgelegt war, bestand die grofse Schwierigkeit darin, mit Sicherheit den Nachweis zu erbringen, dafs das Nitrat keine Verunreinigungen enthielt, und dafs während des Verfahrens kein Verlust an Silber stattgefunden hatte. Bei der folgenden Besprechung wird daher das Haupt-

[1] Aus den Publ. Carnegie Inst. of Washington, Nr. 69, S. 47 (1907) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

[2] Siehe besonders GUYE, Nouvelle Red. s. l. Poids Atom. de l'azote, *Soc. Ch. Paris* **1905**. Eine zweckmäfsige Zusammenstellung findet sich in dem Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission, *J. Am. Chem. Soc.* 28 (1906), 1, und an zahlreichen anderen Stellen. Vergl. auch CLARKE, *Journ. Am. Chem. Soc.* 28 (1906), 293. — GRAY, *Trans. Chem. Soc. (London)* 89 (1906), 1173.

gewicht auf diese beiden Punkte gelegt werden, während die anderen Einzelheiten mit wenigen Worten erledigt werden können, da sie oft erörtert sind und der Arbeitsweise bei früheren Untersuchungen im chemischen Laboratorium des Harvard College sehr ähnlich sind.

Die Untersuchung teilt sich ganz natürlich in vier Abschnitte, nämlich: 1. Darstellung reiner Materialien; 2. quantitative Synthese; 3. Bestimmung der Reinheit des Produktes; 4. Endresultat und seine Beziehungen zur Atomgewichtstabelle.

Darstellung der reinen Materialien.

Alle bei dieser Untersuchung benutzten Substanzen wurden mit grofser Sorgfalt gereinigt. Die wichtigsten waren Salpetersäure und Silber.

Salpetersäure wurde von zwei Firmen bezogen. Beide Proben sollten nach Angabe der Fabrikanten von hohem Reinheitsgrade sein. Sie wurden vor dem Zusatz zum Silber zweimal destilliert, wobei nur der mittlere Teil des Destillates zur Verwendung kam. Beide Proben hinterliefsen keine Spur eines nichtflüchtigen Rückstandes beim Verdampfen. In den Resultaten konnte kein Unterschied bei den verschiedenen Säuren gefunden werden, auch wurde die Konstanz nicht gestört, wenn nur eine einzige Destillation ausgeführt wurde (Versuch 11). Demnach schien die Reinheit dieses Materials gesichert zu sein.

Silber. Die Untersuchungen von RICHARDS und WELLS haben gezeigt, wie ein Silber von fragloser Reinheit herzustellen ist. Vorläufige Bestimmungen (1, 2, 3, 4, 5, 7 und 8) wurden mit einem Material *A* ausgeführt, das bei der obenerwähnten Untersuchung übriggeblieben und 15 mal aus Salpetersäure krystallisiert, mit Formiat gefällt und auf der reinsten Kohle geschmolzen war, ohne jedoch elektrolysiert oder in Wasserstoff geschmolzen zu sein. Nr. 9 wurde mit einem von Prof. BAXTER für seine Enduntersuchungen über Brom hergestellten Material ausgeführt. Es war als Chlorid und mit Formiat gefällt, elektrolysiert, in Wasserstoff geschmolzen, mit einer Säge zerschnitten, mit Salpetersäure angeätzt, in Wasser gekocht und bei starker Rotglut im Vakuum getrocknet worden; es wurde uns fertig zum Wägen übergeben. Wir sind Herrn Prof. BAXTER für die Überlassung dieses Kontrollmaterials für unser Silber sehr verpflichtet. Die Endbestimmungen wurden mit Silber verschiedener Darstellungen ausgeführt. Das erste Material (*C*) wurde 16 mal

als Nitrat aus Wasser und frisch destillierter Salpetersäure krystallisiert und dann zweimal nacheinander mit Formiat gefällt. Ein Teil des zuletzt erhaltenen Produktes mit Formiat wurde auf dem besten Kalk in sorgfältig gereinigtem Wasserstoff (aus Aluminium und Natriumhydroxyd) geschmolzen. Probe *D* war als Chlorid gefällt, mit reinstem Zucker in alkalischer Lösung reduziert, chlorfrei gewaschen, in Salpetersäure gelöst, filtriert worden und sodann als Nitrat in Platingefäſsen 6 mal aus Salpetersäure krystallisiert, die in einem Platinkühler kondensiert war. Die Mutterlauge wurde durch Zentrifugieren entfernt. Die letzte Krystallmenge wurde mit Formiat in einer Silberschale gefällt, ammoniakfrei gewaschen und in einem Becher von reinem Kalk geschmolzen. Probe *F* wurde erhalten durch Elektrolyse eines Stückes sehr reinen Silbers von Colorado, das 15 mal als Nitrat umkrystallisiert, mit Formiat gefällt und auf Kalk geschmolzen war. Die Proben *C, D* und *F* wurden alle durch Ätzen gesäubert und dann durch Elektrolyse einer Nitratlösung aus einem Teil des Silbers in reinster Salpetersäure gereinigt. Sie wurden dann einzeln auf einem Kalkschiffchen in einem neuen Porzellanrohr in reinem elektrolytisch dargestellten Wasserstoff geschmolzen. Die Hempelschen Stopfen paſsten so gut, daſs der Druck, wenn erforderlich, leicht auf Bruchteile eines Millimeters mit einer Geryk-Ölpumpe reduziert werden konnte. Die Erhitzung erfolgte in einem groſsen elektrischen Ofen von Heräus, in dem das Silber schmolz, ohne daſs irgend ein Teil des Rohres überhitzt wurde. In allen Fällen wurde die anfängliche Schmelzung in Wasserstoff von Atmosphärendruck vollendet, in der Hälfte der Fälle jedoch evakuierten wir das Rohr, bevor die Temperatur erniedrigt wurde. Kein Spritzen oder Sieden konnte durch das Glasfenster beobachtet werden, wenn der Druck erniedrigt wurde und das so hergestellte Material gab dasselbe Verbindungsgewicht wie das unter Atmosphärendruck in Wasserstoff abgekühlte Silber. Hierdurch werden die Schlüsse von Richards und Wells und von Baxter bestätigt, daſs Silber eine wägbare Menge von Wasserstoff nicht auflösen kann.

Die so erhaltenen Stücke wurden geätzt, um Kalk zu entfernen, und falls sie zu groſs für die für die Synthese benutzten Kolben waren, mit einem kalten Meiſsel oder einer Juweliersäge zerschnitten, wobei die von Richards und Wells angegebenen Vorsichtsmaſsregeln eingehalten wurden. Die von Eisen an der Oberfläche befreiten Stückchen wurden gewaschen und getrocknet, bisweilen eine Stunde

in einem elektrischen Ofen bei 150° in Luft, bisweilen im Vakuum bei starker Rotglut und bisweilen in Wasserstoff unter vermindertem Druck. Nach dem konstanten Verbindungsgewicht sind alle diese Verfahren gleich gut.

Wasser. Das Wasser wurde zuerst mit alkalischer Permanganatlösung durch einen Glaskühler und dann nach Zusatz eines kleinen Tropfens verdünnter Schwefelsäure durch einen sorgfältig gereinigten Kühler von Blockzinn destilliert. Es ist kaum erforderlich zu sagen, dafs Staub soviel wie möglich ausgeschlossen wurde und die Destillation immer kurz vor der Benutzung des Wassers erfolgte, um Absorption von Gasen oder Auflösung fester Substanzen zu verhindern.

Luft. Es mufs daran erinnert werden, dafs Stas seine Lösungen von Silbernitrat sehr langsam verdunsten liefs, indem die Dämpfe durch den Hals seines Kolbens diffundierten und sich in einer geeigneten Vorlage kondensierten. Unter diesen Umständen erforderte die Verdampfung 72 stündiges andauerndes Erhitzen, — ein unnötig weitläufiges Verfahren. Um das Entweichen von Wasserdampf zu beschleunigen, sollte bei uns ein schwacher Strom von reiner trockner Luft während des Abdampfens angewendet werden. Die Luft für diesen Zweck wurde von einer Wasserpumpe geliefert, durch die einige der ursprünglichen Verunreinigungen entfernt werden mufsten. Sie ging zuerst durch einen grofsen Emmerlingschen Turm, der mit Perlen gefüllt war, auf denen sich konzentrierte, mit einer Spur Kaliumbichromat versetzte Schwefelsäure befand. Dann ging sie durch zwei weitere Türme mit einer konzentrierten Kaliumhydroxydlösung und wurde so von sauren Gasen befreit. Sodann kam ein grofser Trockenturm mit Kaliumhydroxydstücken, durch den die Luft zu einem Hartglasrohr geleitet wurde, das mit platiniertem Asbest gefüllt und mit einem Bunsenbrenner auf starke Rotglut erhitzt war. Das heifse Platin sollte organische Substanz zerstören. Hierauf ging die Luft durch einen Wasserverschlufs, durch den Asbestfasern zurückgehalten werden sollten und schliefslich wurde sie durch zwei Türme mit Kaliumhydroxydstücken getrocknet. Der ganze Reinigungsapparat war ohne Gummi zusammengesetzt, indem alle Stücke aneinandergeblasen waren, mit Ausnahme des Hartglasrohres, welches mit dem weichen Glas an beiden Seiten durch so gute Schliffe verbunden war, dafs kein Schmiermittel erforderlich war. Die Türme waren mit Glasstopfen versehen. Die so gereinigte und getrocknete Luft enthielt nichts, was das Silber-

nitrat schädigen konnte, abgesehen vielleicht von einer kleinen Spur Ammoniak, die aus den Kaliumhydroxydröhren entwichen sein konnte.

Die Synthese von Silbernitrat.

Nachdem die Materialien hergestellt waren, bestand der nächste Schritt in ihrer Vereinigung. Diese mufste stattfinden in einem Gefäfs, das einerseits keinen Verdacht aufkommen liefs, löslich zu sein und andererseits so gestaltet war, dafs Materialverlust nicht stattfinden konnte. Gleichzeitig war es wichtig, in demselben Gefäfs die Lösung zu verdampfen und das Silbernitrat zu wägen. Nach einer sorgfältigen Prüfung dieser etwas widersprechenden Erfordernisse entschieden wir uns dafür, die Synthese in kleinen Rundkolben aus geschmolzenem Quarz und 0.03—0.04 l Inhalt und einem 11 cm langen Hals von 6—9 mm innerem Durchmesser auszuführen. Ringe von Platindraht mit Schlingen erlaubten, diese Kolben an den Haken einer Trömnerwage aufzuhängen. Vor der Wägung wurden sie in einem Ofen, der später beschrieben werden soll, wenigstens eine halbe Stunde lang auf 250° erhitzt, wobei die ganze Zeit ein mäfsiger Luftstrom hindurchging. Die Kappen wurden dann abgenommen und jeder Kolben durch einen, in einem Glasstab eingeschmolzenen Platinhaken herausgenommen und in den mit geeignetem Träger versehenen grofsen Exsiccator übergeführt. 2 Kolben von ähnlichem Gewicht und ähnlicher Oberfläche wurden in derselben Weise behandelt und in demselben Exsiccator aufbewahrt. Nachdem der Exsiccator in der Nähe der Wage 2 Stunden gestanden hatte, wurde der erste Kolben gegen eine Tara gewogen; sein Gewicht wurde bestimmt durch Substitution des ersten durch den zweiten Kolben und einige kleine Gewichte. Bei Entfernung aus dem Exsiccator absorbierten beide Kolben Feuchtigkeit aus der Luft und zwar oft bis 0.0001 g, aber sie erreichten bald Konstanz gegeneinander, was allein erforderlich war. Endgültige Wägungen wurden nicht ausgeführt, wenn das Hygrometer im Wägezimmer über 40 stand; unter diesen Umständen konnten die Kolben an aufeinanderfolgenden Tagen gewogen werden, ohne dafs die Abweichungen über 0.00003 g hinausgingen.

Eine neue Trömnersche Wage, auf 0.01 mg empfindlich, stand für die Untersuchung zur Verfügung. Die Messinggewichte wurden sorgfältig bei Beginn des Jahres und wieder bei Beginn der Endreihe geeicht und ebenso wurde der Reiter kalibriert und die notwendigen Korrekturen angebracht. Um auf das Vakuum zu korri-

gieren, wurden für jedes scheinbare Gramm Silbernitrat 0.000132 addiert und für jedes scheinbare Gramm Silber 0.000030 g abgezogen. Diese Werte ergaben sich aus der Annahme von 4.35 und 10.49 für die beiden spez. Gewichte und 8.3 für die Messinggewichte.

Das Silber wurde nun durch Substitution gewogen und sorgfältig in den Hals des Kolbens eingeführt, der indessen horizontal lag, um Zerbrechen des Kolbens zu vermeiden. Sodann wurde das Ganze in einen grofsen, sauberen, leeren Exsiccator gebracht, dessen Wände befeuchtet waren. Der Kolben wurde auf einem geeigneten Träger von Glas und Platin gelegt, und 45° gegen die Vertikale geneigt. Eine genügende Menge von reinster Salpetersäure, mit ihrem halben Volumen Wasser vermischt, wurde aus dem Platintiegel, in den sie hineindestilliert war, in den Kolben gegossen. Hierauf wurde der Deckel des Exsiccators wieder aufgelegt, sein Stopfen aber wurde erst entfernt und mit einem Uhrglas und einem sauberen Becher bedeckt. Der Apparat wurde nun die ganze Nacht an einem warmen Platze zwischen 40 und 50° aufbewahrt. So blieb das Silber nach dem Auflösen in Lösung, obwohl deren Volumen nur 2 ccm für 1 g Nitrat betrug. Des Morgens war die Auflösung vollendet. Nachdem der Hals des Kolbens mit wenigen Tropfen frisch destillierten Wassers ausgespült war, wurde der Kolben wie vorher in den Ofen gebracht. Der Exsiccator wurde mit wenig Wasser ausgewaschen und die Waschwässer im Nephelometer auf Silber geprüft. Wenn sich Silber gefunden hätte, so wäre zu befürchten gewesen, dafs eine noch gröfsere Menge entwichen war; da sich aber nie eine Spur zeigte, wurde geschlossen, dafs der lange geneigte Hals alle Spritzer aufgefangen hatte.

Nunmehr wurde die Aufmerksamkeit auf den Apparat zum Verdampfen gerichtet.[1] Die Hauptvorrichtung an diesem war die vereinigte Einleitungsröhre für den Luftstrom und die Kappe zum Schutz für den Inhalt des Kolbens. Diese Kappe *H* mit dem Einlafs *I* und dem Auslafsrohr *E* ist in Fig. 1 dargestellt. Die trockene Luft, welche Wasser und salpetrige Dämpfe austreiben sollte, trat aus dem Reinigungsapparat bei *G* ein, wo die Verbindung durch einen gutschliefsenden Schliff hergestellt war, ging dann durch das

---

[1] Bei dieser Gelegenheit mag bemerkt werden, dafs der eine von uns eine ähnliche Vorrichtung zum Verdampfen von Natriumsulfatlösungen bereits vor 15 Jahren benutzt hat *Proc. Amer. Acad.* **26** (1891), 258.

Rohr *I*, gelangte in die Kugel des Kolbens und ging dann zum Halse heraus. Eine Seitenröhre *E* war an *H* befestigt zur Verbindung mit der Wasserpumpe. Der Kolben ruhte auf einem Dreieck von Platindraht, das an einem Glasdreifuſs befestigt war. Das Ganze wurde in einen Becher von 1.5 l aufgestellt, der als Ofen diente. Durch ein Sandbad konnte er auf beliebiger Temperatur gehalten werden. Der Deckel des Bechers war von Kupferblech und hatte 3 Löcher für die Röhren *I* und *E* und das Thermometer. Da die nitrosen Dämpfe nicht in den Ofen entwichen, blieb der Deckel intakt. Bei den vorläufigen Versuchen fehlte das besondere Rohr *Q*; seine Stelle wurde von einer Verlängerung des Rohres *I* eingenommen. Der Teil, welcher in die Kugel des Kolbens hineinragte, wurde mit heiſser verdünnter Salpetersäure behandelt und die Flüssigkeit auf Silber im Nephelometer geprüft. Gelegentlich wurde etwas Metall gefunden, doch waren die Korrekturen nicht groſs. Nichtsdestoweniger war die Möglichkeit, daſs das geschmolzene Nitrat das Glas angegriffen hatte, immer störend und die Unsicherheit und Unzweckmäſsigkeit dieser Korrektur machte ihre Ausschaltung wünschenswert. Dementsprechend wurde bei den letzten Bestimmungen ein Stück Quarzrohr *Q* von 3 mm Durchmesser und 15 mm Länge an einem Platindraht gut befestigt und in den Kolben so weit hinabgesenkt, bis es gerade in die Kugel des Kolbens hineinreichte. Der tragende Draht war am Halse des Kolbens festgehakt, so daſs das Quarzrohr während der Auflösung des Silbers entfernt werden konnte. Während des Verdampfens der Lösung jedoch war es an seinem Platze und das Ende des Gaseinleitungsrohres wurde verkürzt und soweit nach unten gezogen, daſs es gerade hineinpaſste. Das Glasrohr wurde noch wie vorher geprüft, es konnte daran aber kein Silber festgestellt werden. Demnach muſs der Kolben und das Quarzrohr alles ursprünglich abgewogene Silber zurückgehalten haben.

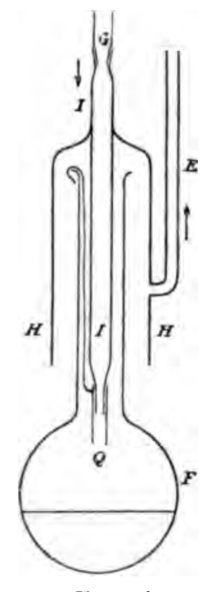


Fig. 1.[1]

[1] Apparat zur Verdampfung wässeriger Lösungen. Ca. $^1/_2$ natürliche Gröſse. *F* Kolben von geschmolzenem Quarz *H*, *H* Schutzkappe mit Luftzuführungsrohr *J*, *Q* an einem Platindraht aufgehängtes Quarzrohr zur Einführung der Luft.

Die Verdampfung der Flüssigkeit war in diesem Apparat leicht und schnell zu Ende zu führen. Wenn der Kolben nicht mehr als halb gefüllt war und die Luft durch den Trockenapparat nicht schneller als mit zwei Blasen in der Sekunde ging, war es möglich, die Temperatur des Ofens auf 125° zu halten, ohne Gefahr, dafs die Flüssigkeit aufkochte. Die wie beschrieben herausgesaugten Dämpfe gingen zuerst durch ein U-Rohr mit feuchten Glasperlen, welches gerade durch Wasser abgeschlossen war, sodann durch einen Turm mit kaustischem Alkali, um die Salpetersäure aufzunehmen, die die Pumpe angreifen konnte. Wenn die Flüssigkeit sich mit einer Schicht von Krystallen bedeckte, wurde die Temperatur auf 110° erniedrigt. Es bildeten sich jetzt allmählich Bläschen unter der Krystallschicht und das schwache Spritzen, welches bei ihrem Zerplatzen stattfand, konnte an den inneren Wänden des Kolbens beobachtet werden. Der Ofen wurde nun plötzlich abgekühlt, so dafs die Dämpfe der heifsen Flüssigkeit, die sich an den Wänden des Kolbens kondensierten, die Kruste, welche sich bei der Verdampfung gebildet hatte, abwuschen. Beim Fortsetzen des Erhitzens bildete sich bald eine poröse Kruste, unter der die Dampfbildung kein Spritzen verursachte. Schliefslich wurde die Temperatur allmählich erhöht, während die letzten Spuren der Flüssigkeit verschwanden. Die feste Masse wurde $^1/_4$ Stunde lang bei 150° im Dunkeln getrocknet, dann auf 230° [1] erhitzt, um vollständige Schmelzung zu erzielen, und zwar nicht nur in der Hauptmenge, sondern auch bei allen emporgeschleuderten Teilchen, die an den oberen Wände Kolbens hafteten. Die Temperatur wurde bald auf 210° erniedrigt, wobei die Masse in Flufs blieb; der Luftstrom ging noch eine Stunde lang hindurch. Dann wurde der Kolben bei gemäfsigtem Licht durch eine Schlinge von Platindraht, die durch den Hals ging, emporgehoben, auf ein Platindrahtnetz gesetzt und nach allen Richtungen gewendet, damit sich das Nitrat in dünner Schicht auf den Wänden des Kolbens verfestigte. Als einmal diese Vorsichtsmafsregel vernachlässigt wurde, zerbrach der Kolben wegen der Zusammenziehung des Nitrats beim Abkühlen.

Wenn das Salz völlig fest geworden, aber noch heifs war, wurde der Kolben mit seinem Inhalt an seinem Träger von Platindraht in einem grofsen dichten Exsiccator befestigt, der mit schwarzem

[1] Diese Temperatur, sowie die anderen noch mitzuteilenden sind nicht korrigiert für den ausgesandten Dampf. Sie geben nicht den genauen Schmelzpunkt des Salzes.

Tuch bekleidet war und über Nacht an der Wage stand. Hierauf wurde das Gewicht des Kolbens wie vorher bestimmt. So kam bei der ganzen Reihe von Operationen nichts aufser Platin, sauberem Glas und reiner Luft mit der Aufsenseite des Kolbens in Berührung.

Es bleibt noch der Nachweis zu erbringen, dafs kein Silber mit dem Luftstrom fortgerissen wurde. Dieses wurde daraus geschlossen, dafs sich niemals eine Spur von Silber in dem U-Rohr fand, durch das alle Dämpfe hindurchgingen. Ein bestimmterer Beweis aber ergab sich durch nochmaliges Auflösen zweier Bestimmungen nach ihrer Beendigung und abermaliges Eindampfen unter den üblichen Vorsichtsmafsregeln.

Nr. der Bestimmung	Gew. d. einmal eingedampften $AgNO_3$	Gew. d. zweimal eingedampften $AgNO_3$	Gew. d. dreimal eingedampften $AgNO_3$	Gesamtänderung
8	10.68933	10.68928	10.68920	−0.00013
15	14.20114	14.20122	14.20127	+0.00013
			Mittlere Zu- oder Abnahme	±0.00000

Der erste Rückstand bei Nr. 15 wurde beim längeren Erhitzen etwas dunkel, trotzdem ist keine bestimmte Tendenz zur Abnahme oder Zunahme in diesen Zahlen enthalten, wodurch die Zuverlässigkeit der Methode bewiesen wird.

Zwei vorläufige Versuche wurden nicht beendigt, und einer wurde wegen eines bekannten Fehlers verworfen. Sechs vorläufige Bestimmungen, die in der beschriebenen Weise ausgeführt wurden, gaben Werte, die von 157.483—157.475 Teile Nitrat auf 100.000 Teile Silber schwankten, das sind im Mittel 157.479. Dieses stimmt mit dem Wert der später angeführten Endreihe gut überein, doch sind diese Bestimmungen wegen verschiedener Unregelmäfsigkeiten viel weniger zuverlässig als jene. Eine der vorläufigen Bestimmungen war ausgeführt worden mit einem Stück Silber, das uns Prof. Baxter zum Vergleich freundlichst überlassen hatte, wofür wir ihm sehr zu Dank verpflichtet sind. Es gab einen Wert, der vielleicht etwas höher liegt als das Mittel, jedoch nicht um einen Betrag, der über die Fehlergrenze der Versuche zu jener Zeit hinausging. Es ist sehr zu bedauern, dafs dieses Stück Silber nicht geprüft wurde, nachdem alle Einzelheiten des Verfahrens vollkommen ausgearbeitet waren, weil der Vergleich von Interesse gewesen wäre, obwohl durchaus nicht wesentlich für die Vollständigkeit dieser Untersuchung.

Als es unmöglich schien, die Einzelheiten der Versuche zu verbessern, wurde eine Endreihe von sechs aufeinanderfolgenden Bestimmungen mit aller möglichen Sorgfalt ausgeführt. In allen Fällen, ausgenommen Nr. 14 und 15 wurde das Silbernitrat eine Stunde lang geschmolzen gehalten, während trockene Luft darüber ging. Bei Nr. 14 dauerte die Schmelzung nur $^1/_4$ Stunde, während bei Nr. 15 drei Stunden lang geschmolzen wurde. Silberprobe D wurde bei den Synthesen 10, 11 und 12 und Probe F bei den anderen drei verwendet.

Synthese von Silbernitrat.

Nr. der Synthese	Gew. d. geschmolz. Silbers in g (im Vakuum)	Gew. d. geschmolz. Silbernitrats in g (im Vakuum)	Gew. d. aus 100.000 Teilen Silber erhalt. Silbernitrats
10	6.14837	9.68249	157.481
11	4.60825	7.25706	157.480
12	4.97925	7.84131	157.480
13	9.07101	14.28503	157.480
14	9.13702	14.38903	157.481
15	9.01782	14.20123	157.480
		Mittel:	157.480[1]

Für dieses Verhältnis, welches nach den angeführten Bestimmungen 100.000 : 157.480 ist, erhielt Stas als Mittel von neun Bestimmungen, die Zahlen von 157.463—157.488 umfassen, 100.000 zu 157.475.

Eine bessere Übereinstimmung als in der obigen Tabelle kann weder gewünscht noch erwartet werden, da die gröſste Abweichung weniger als 0.1 mg im Gewicht des Silbernitrats beträgt. Diese Reihe zeigte, daſs es nicht erforderlich ist, sehr groſse Materialmengen in Arbeit zu nehmen, um einen sehr hohen Grad von Genauigkeit zu erreichen, falls nur die Einzelheiten des Versuches in geeigneter Weise angeordnet sind.

Obwohl diese Versuchsreihe durchaus zufriedenstellend zu sein scheint, kann sie doch nicht ohne weitere Frage als das wahre Gewicht des aus reinem Silber erhältlichen Silbernitrats genommen werden. Sogar in diesem geschmolzenen, unter solch günstigen

[1] Der wahrscheinliche Fehler dieses Mittelwertes, berechnet aus den Ergebnissen mit Rücksicht auf die nächste Dezimale ist nur 0.0001, eine völlig zu vernachlässigende Gröſse. Deswegen war Wiederholung überflüssig.

Bedingungen hergestellten Salz können verschiedene Verunreinigungen zugegen sein, und da in jedem Falle die Versuchsmethode dieselbe war, können diese Verunreinigungen in demselben Betrage vorhanden sein, so daſs sie sich in dem Resultat nicht zeigen. Demnach wurde nun die Aufmerksamkeit darauf gerichtet, nach diesen eventuellen Verunreinigungen zu suchen und dieser Teil der Untersuchung ergab sich als der schwierigste und zeitraubendste: er wird in dem folgenden Abschnitt besprochen werden.

Die Reinheit des geschmolzenen Silbernitrats.

Die erste Verunreinigung, nach der gesucht wurde, war Luft. Während Krystalle, die aus Lösungen gebildet sind, obwohl sie immer Lösungsmittel enthalten, als luftfrei betrachtet werden können, darf man bei geschmolzenem Material nicht ohne weiteres annehmen, daſs diese Verunreinigung in ihm nicht enthalten sei. Das einzige Verfahren zur Beantwortung dieser Frage scheint darin zu liegen, daſs man das Salz ein zweites Mal im Vakuum schmilzt, um einen eventuellen Gewichtsverlust festzustellen. Dieses führte Stas in einem einzelnen Falle aus und zwar mit negativem Resultat. Indessen hat ein einzelner Versuch, auch wenn er von Stas herrührt, nicht viel Gewicht und die Prüfung war deswegen zu wiederholen.

Dieses wurde im vorliegenden Falle ohne groſse Schwierigkeit bei fünf der vorläufigen Versuche ausgeführt. Die Kolben mit dem Silbernitrat, welches eine Stunde lang in Luft geschmolzen war, wurden in sehr groſse Reagensgläser hinabgelassen, — lange Röhren von weichem Glas, mit 4.5 cm Durchmesser, die an einem Ende verschlossen und sehr sorgfältig gereinigt waren. Über die Mündung des Kolbens wurde eine Kappe gebracht, um zu verhindern, daſs Glasstücke hineinfielen, und dann wurde das Rohr in zwei groſsen konvergierenden Gebläseflammen ausgezogen. Ein Glasrohr wurde angeschmolzen und mit einer wirksamen mechanischen Handpumpe verbunden. Mehrfaches Auspumpen und Wiedereinlassen von trockener Luft schloſs alle Feuchtigkeit aus. Schlieſslich wurde der Druck auf 2 mm gebracht, das Rohr abgeschmolzen und auf 210° erhitzt. Nachdem das Salz eine halbe Stunde lang im Dunkeln geschmolzen war, wurde es unter den üblichen Vorsichtsmaſsregeln abgekühlt und sehr langsam Luft zugelassen. Hierauf wurde der Kolben über Nacht in einen Exsiccator gelegt und gewogen. Das Produkt war

immer etwas mifsfarbig, wodurch sich Zersetzung bemerkbar machte. Doch zeigte es keinen wesentlichen Verlust an Gewicht.

Der Einflufs des Schmelzens im Vakuum.

Nr. der Bestimmung	Ursprüngliches Gewicht in g	Gewicht nach Schmelzen in g	Änderung
1	8.04489	8.04477	−0.00012
2	8.75813	8.75810	−0.00003
3	8.54170	8.54170	±0.00000
4	9.87850	9.87837	−0.00013
9	10.76381	10.76374	−0.00007

45 g des Salzes verloren im ganzen 0.00035 g. Dieses ist weniger als ein Teil auf 100000 und kann wohl sicherlich auf die spurenweise Zersetzung zurückgeführt werden, die durch die schwache Braunfärbung angezeigt wird. Es ist nicht nur zulässig anzunehmen, dafs nur wenig Luft aufgelöst ist (denn nach dem Henryschen Gesetz müfste sie fast vollständig bei dieser Behandlung ausgetrieben werden), sondern man wird auch zu dem Schlufs geführt, dafs nur sehr wenig Wasser zurückbleibt, das entfernt werden kann. Diese Frage ist jedoch nicht so leicht erledigt und die endgültige Prüfung kostete viel Arbeit.

Es wird gewöhnlich angenommen, dafs Wasser aus krystallisierten oder eingedampften Salzen durch Schmelzen vollständig entfernt wird. Dieses ist auch mit aller Wahrscheinlichkeit der Fall beim Natrium- und Kaliumchlorid, die bei hoher Temperatur schmelzen und nur geringe Affinität zu Wasser zeigen. Ob es auch für das Silbernitrat zutraf, welches bei 210° mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist, war eine Frage, die experimentelle Untersuchung erforderte.

Aufser der Gewichtskonstanz beim Schmelzen im Vakuum kann noch ein anderer Grund dafür angeführt werden, dafs das meiste Wasser ausgetrieben ist. Das Verbindungsgewicht von Silbernitrat scheint fast unabhängig zu sein von der Zeitdauer des Schmelzens im trockenen Luftstrom, wie die folgende Tabelle zeigt.

Bestimmung	Schmelzdauer	Gewichtsmenge $AgNO_3$ aus 100.000 Teilen Silber
14	15 Minuten	157.481
9 10 11 12 13	1 Stunde	157.480
15	3 Stunden	157.480

Es mufs festgestellt werden, dafs der letzte Rückstand etwas mifsfarbig war und um 0.00008 g bei Verdampfung mit Wasser und Salpetersäure zunahm. Hierdurch wird ein wirklicher Gewichtsverlust während der längeren Schmelzperiode angezeigt, aber dieser ist wahrscheinlich eher auf Zersetzung des Salzes als auf Entweichen von Wasser zurückzuführen, so dafs die Tabelle die oben angegebene Annahme stützt. In jedem Falle steigt dieser Verlust bei weitem nicht auf eine Einheit der letzten Dezimale an.

Gewöhnlich hat sich der Forscher in neuerer Zeit mit einem solchen Ergebnis zufrieden erklärt und ist nicht weitergegangen. Aber in diesem Falle waren wir darauf bedacht, keinen Stein ungewendet zu lassen, und demnach benutzten wir eine drastische Behandlungsmethode, wobei keine Spur Wasser herausgehen konnte, ohne gewogen zu werden. Sie bestand darin, das Silbernitrat vollständig durch Hitze zu zersetzen und die gasförmigen Produkte der Zersetzung durch ein gebogenes Rohr mit Phosphorpentoxyd zu leiten.

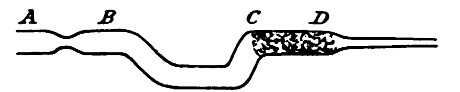


Fig. 2. Rohr zur Zersetzung von Silbernitrat. Etwa $^1/_8$ der wirklichen Gröfse.

Ein Hartglas-Verbrennungsrohr wurde gebogen und ausgezogen, wie es Fig. 2 zeigt. Der Raum zwischen *C* und *D* wurde mit Glaswolle ausgefüllt; in den Raum zwischen *B* und *C* wurde dann 50 g Silbernitrat eingefüllt, die aus Salpetersäure krystallisiert, im Porzellan geschmolzen, abgekühlt und in einer Reibschale zerrieben waren. Das Rohr wurde auf 220° im Luftbad eine Stunde lang in einem durch *A* eintretenden trocknen Luftstrom erhitzt. Das Silbernitrat kam dadurch in einen Zustand, der dem bei der quantitativen Bestimmung ungefähr vergleichbar war. Schliefslich wurde ein gewogenes Rohr mit Pentoxyd an *D* angebracht und die Temperatur auf 500° gesteigert. Gelbe Oxyde von Stickstoff kamen hinüber, sowie ein feiner grauer Staub, der wahrscheinlich vom Zerspringen der Bläschen von zersetztem Salz herrührte. Nach einer halben Stunde wurde das Pentoxydrohr entfernt, mit Luft ausgewaschen und wieder getrocknet. Eine Spur des grauen Staubes war hineingelangt und liefs eine geringe Gewichtszunahme vermuten, die aber keineswegs für die grofse Gewichtszunahme von 0.012 g in Anspruch genommen werden konnte. Diese wurde schliefslich zurückgeführt

auf die Absorption von nitrosen Dämpfen durch das Pentoxyd, indem 2 mg beim Leiten trockner Luft durch das Rohr in einer Stunde abgegeben wurden und der Rest nach dem Auflösen in Wasser starke Reaktion auf salpetrige Säure gab.

In dem Bestreben, diese ernsthafte Störung auszuschalten, nahmen wir zunächst unsere Zuflucht zu Spiralen aus Kupferdrahtnetz, die in einem Verbrennungsrohr erhitzt wurden, um das Stickoxyd zu reinem Stickstoff zu reduzieren. Es ist wohlbekannt, dafs metallisches Kupfer Wasserstoff absorbiert, deswegen wurden die Spiralen zuerst oberflächlich im trockenen Luftstrom oxydiert und dann durch reines trockenes Kohlenoxyd reduziert. Dieses war hergestellt durch Erhitzen von reinster Oxalsäure mit Schwefelsäure des Handels, wobei das Kohlendioxyd durch viel reines konzentriertes Kaliumhydroxyd absorbiert und das Monoxyd zuerst durch einen Turm mit konzentrierter Schwefelsäure auf Perlen und schliefslich mit zwei Türmen mit zerstofsenem Kaliumhydroxyd getrocknet wurde. Das so hergestellte Kupfer kann nicht dem Verdacht unterliegen, dafs es eine beträchtliche Menge von Wasserstoff oder Feuchtigkeit enthält. Das Silbernitrat wurde wie vorher behandelt und die Zersetzung so lange fortgeführt, bis Spuren von gelben Dämpfen sich hinter dem Kupfer zeigten. Dies bedeutet, dafs Stickoxyd bereits eine Zeitlang übergegangen ist, da die letzten Teile des Sauerstoffs schwerer zu entfernen sind als die ersten. Beim Durchleiten von Luft durch das Rohr wurde das Gas im Pentoxydrohr gelb, doch konnte man wohl erwarten, dafs in so kurzer Zeit vom Phosphorpentoxyd kein Stickoxyd in merklichen Mengen absorbiert werden kann. Nichtsdestoweniger ergab sich beim Lösen salpetrige Säure, obwohl der Gewinn an Gewicht nur $^1/_3$ so grofs war wie vorher.

Es wurden nun Versuche ausgeführt, um zufällig von Gummi usw. hinzutretendes Wasser zu entfernen. Alle Verbindungen wurden so hergestellt, dafs sie sich überlappten, so dafs die den Stickoxyden ausgesetzten Gummiflächen nur klein waren und grofse Asbestschirme bewahrten sie vor einer Überhitzung durch den nahen Ofen. Frisch sublimiertes Pentoxyd wurde im Wägerohr angewendet, für welches ein sowohl in bezug auf Volumen als auch auf Oberfläche sorgfältig nachgeahmtes Rohr beim Wägen als Gegengewicht diente. Beide wurden geöffnet, nachdem sie auf die Temperatur des Wägeraums gekommen waren, mit einem sauberen schwachfeuchten Tuch abgewischt und durch Substitution gewogen. Ein starker Pfropfen von Glaswolle in dem Zersetzungsrohr filtrierte die Gase, bevor sie

über das Kupfer gingen. Er war zur Entfernung der Feuchtigkeit in trockenem Luftstrom erhitzt worden.

Um das etwa in der Kupfergaze vorhandene Wasser auszuschliefsen und den Apparat zu prüfen, wurde ein blinder Versuch gemacht, wobei das Zersetzungsrohr entfernt und das Kupfer mit trockner Luft oxydiert wurde. Hierbei verlor das Pentoxydrohr 0.0004 g, wodurch sich zeigte, dafs bei diesem Teil des Verfahrens kein Fehler vorlag.

Es ist nicht erforderlich, die einzelnen Versuche, durch welche die schrittweisen Verbesserungen am Apparat und in der Handhabung geprüft wurden, aufzuführen, obwohl sie mühevoll und zeitraubend genug waren. Als nach und nach 7 Versuche ausgeführt waren, ergab es sich klar, dafs das geschmolzene Silbernitrat nicht über 0.004 $^0/_0$ Wasser enthalten konnte. Selbst von dieser kleinen Gewichtszunahme war ein Teil zweifellos noch zurückzuführen auf Stickstoffdioxyd, denn das Kupferdrahtnetz reichte nicht aus, eine vollkommene Zersetzung des Gases zu bewirken. Beim Durchleiten von Kohlenoxyd durch den Apparat während der Zersetzung konnte die Wirkungsdauer des reduzierten Kupfers vergröfsert werden, doch wurden hierdurch andere Komplikationen eingeführt; und auch die Anwendung einer zweiten Röhre mit erhitztem Drahtnetz von 1 m Länge war noch unzureichend.

Der nächste Schritt war, eine Kupferoberfläche von solcher Gröfse zu schaffen, dafs alles Stickoxyd, das bei der vollständigen Zersetzung von Silbernitrat entstand, entfernt werden konnte und zwar, ohne dafs der Apparat komplizierter wurde. Gepulvertes Kupferoxyd schien eine vielversprechende Quelle für das Metall zu sein. Es mufste aber aus reinem Material bereitet sein, um die Gegenwart schädlicher Verunreinigungen zu vermeiden. Reines elektrolytisches Kupfer (Merck) wurde in Salpetersäure gelöst, in Porzellan zur Trockne verdampft und sehr langsam unter fortwährendem Umrühren erhitzt, bis es in pulveriges Oxyd übergegangen war. Ein Hartglasrohr von 30 cm Länge und 3 cm innerem Durchmesser wurde zu seiner Aufnahme verwendet. Die Enden wurden in geeigneter Weise umgebogen und das Oxyd bei sehr mäfsiger Temperatur mit Kohlenoxyd reduziert, das in gewöhnlicher Weise hergestellt, zum Schlufs jedoch mit Pentoxyd getrocknet wurde. Fast 300 g Kupferoxyd waren vorhanden, deswegen war der Vorgang sehr zeitraubend, da das Gas durch den Reinigungsapparat nur mit mäfsiger Geschwindigkeit hindurchgehen konnte. Bei dieser

grofsen Menge fein verteilten Kupfers war die Glaswolle (von *C* bis *D* in der Zeichnung) nicht weiter erforderlich und deswegen wurde sie fortgelassen. Es zeigte sich niemals eine Spur von pulvrigem Nitrat jenseits des Kupfers.

Ein sauberes Pentoxydrohr mit Glashähnen wurde mit frisch sublimiertem Pentoxyd und Glaswolle gefüllt, worauf trockene Luft 10 Minuten lang durchgeleitet wurde, um Konstanz zu erreichen. Ein zweites Rohr war in derselben Weise als Gegengewicht hergestellt und es wurden aufserordentliche Vorsichtsmafsregeln angewendet zum Schutz und zur Wägung dieser Rohre. Als weitere Vorsichtsmafsregel schien es auch förderlich, Silbernitrat herzustellen, welches fast ebenso rein wie das bei den Bestimmungen benutzte war, weil wir Furcht hatten vor hygroskopischen Nitraten, Kieselsäure und Ammoniumsalzen, die bei der Zersetzung Wasser abgeben konnten. Ein mäfsig reines Salz wurde aus Salpetersäure umkrystallisiert, die Lösung filtriert, das Metall mit Formiat gefällt, von Ammonsalzen frei gewaschen und auf Kalk im Gebläse geschmolzen. Die Silberstückchen wurden geätzt und in frisch destillierter Salpetersäure in Jenaer Glas gelöst, worauf das Salz unter sorgfältigem Schutz gegen Ammoniak umkrystallisiert, mit der Zentrifuge getrocknet und in einem sauberen dichten Exsiccator aufbewahrt wurde. In diesem Präparat war kein Ammoniak. Vor seiner Anwendung wurde es in Platin geschmolzen.

Bei der ersten Bestimmung dieser Reihe wurde das Silbernitrat zu stark erhitzt (520°) und die Gase gingen deswegen so schnell über, dafs das reduzierte Kupfer nur oberflächlich angegriffen wurde. Auch unter diesen Verhältnissen war es sehr viel stärker wirksam als die Gaze. Da jedoch auch jetzt noch einiges Stickstoffdioxyd unreduziert hindurchging, mufste auch dieser Versuch verworfen werden; ein Teil der Verunreinigung von 0.004 %, der gefunden wurde, ist ohne Zweifel auf nitrose Dämpfe zurückzuführen.

Der Apparat wurde nun verbessert durch Abschmelzen des Endes *A* der Röhre, nachdem das Silbernitrat lange Zeit in einem trockenen Luftstrom erhitzt worden war. Aufserdem wurden die letzten Teile von Gummi, die den salpetrigen Dämpfen ausgesetzt waren, dadurch beseitigt, dafs eine sorgfältig geschliffene Verbindung zwischen Zersetzungsrohr und Kupferoxyd gebracht wurde. Die Zersetzung wurde bei 490° so langsam bewerkstelligt, dafs das Silbernitrat vollständig zu reinem schwammförmigen Silber reduziert

werden konnte, ohne dafs alles Kupfer verbraucht war. Es wurde Sorge dafür getragen, dafs sich das sehr reine Silbernitrat in einem Zustand befand, der dem bei den Bestimmungen benutzten vergleichbar war. Nach der vorläufigen Behandlung des Salzes in Platin enthielt es noch wenige Krystalle von nicht geschmolzenem Nitrat. Dementsprechend wurde es in dem Rohr auf 220° erhitzt, wobei geschüttelt wurde, um Dampfblasen zu entfernen, genau wie bei den Bestimmungen. Unter diesen Verhältnissen wurden zuverlässige Zahlen gewonnen. Bei Nr. 25 wurde ein zweites gewogenes Pentoxydrohr hinter das erste gelegt, dafs jedoch keine Gewichtsänderung mehr zeigte. Demnach hielt das erste Rohr alles Wasser fest. Der verbleibende Stickstoff wurde durch trockne Luft vor dem Wägen ausgetrieben. Dafs tatsächlich Wasserdampf vorhanden war, zeigte sich durch das „Schmelzen" des Phosphorpentoxyds im ersten Rohr.

Das bei der Zersetzung von Silbernitrat entstehende Wasser.

Nr. des Versuches	Gewicht des Silbernitrats in g	Gewichtszunahme d. Trockenröhren in g	Gefundener %-Gehalt an Wasser
25	53	0.0015	0.0028
26	52	0.0011	0.0020
27	44	0.0014	0.0033
	Mittel: 50	0.0013	0.0027

Hieraus ergibt sich deutlich, dafs das Silbernitrat nach dem Schmelzen weniger als 0.003 % Wasser enthielt. Es war nur noch eine andere Quelle, aus der diese Menge Wasser von etwa 1 mg stammen konnte, nämlich von dem Kupfer, das zur Reduktion der nitrosen Dämpfe diente. Weniger als 0.0002 g Wasserstoff in 300 g Kupfer oder weniger als ein Teil auf 1 Million würde genügend sein, diese Wirkung zu erklären. Deswegen erschien es voreilig anzunehmen, dafs das Wasser nicht aus dieser Quelle stammte. Diese Menge Wasserstoff kann von einer Spur Feuchtigkeit in den 100 l Kohlenoxyd kommen, die zur Reduktion des Kupfers dienen.

Diese Frage liefse sich untersuchen. Zu diesem Zweck wurde das ganze Kupfer, welches, wie bei den früheren Versuchen, reduziert war, zweimal durch ein sehr grofses Volumen reiner heifser Luft oxydiert, die, wie üblich, mit Kaliumhydroxydtürmen und zuletzt mit Phosphorpentoxyd getrocknet war. Diese Luft, die bereits über [illegible] Kupferoxyd in einem Hartglasrohr gegangen und sorg-

fältig mit Pentoxyd getrocknet war, konnte kaum etwas Wasser enthalten, das durch das folgende Rohr mit dem gleichen Material zurückgehalten wurde. Bei einem dieser Versuche fanden sich 0.0009 g Wasser, bei dem anderen 0.0007 g. Möglicherweise kann ein Teil von diesem aus der Atmosphäre während der Behandlung der Röhren aufgenommen sein, aber eine ähnliche Menge mufs dann auch während jeder der früheren Bestimmungen aufgenommen worden sein. Demnach scheint es zulässig, den Mittelwert 0.0008 g von dem Mittelwert der Versuche 25, 26, 27, nämlich 0.0013 g abzuziehen. Es bleiben demnach nur 0.0005 g als Maximalgehalt an Wasser in 50 g sorgfältig geschmolzenem Silbernitrat, wodurch ein Fehler von nur einem Teil in 100000 bedingt wird. Da das Mittel der letzten Reihe zu einem Wert von etwas über 157.480 g — dem Gewicht des aus 100.000 g Silber herstellbaren Nitrats — geführt hat, so reduziert die für Wasser anzubringende Korrektur das Resultat nur auf 157.479. Möglicherweise war nicht einmal diese Wassermenge in dem quantitativ hergestellten Silbernitrat vorhanden, da die relative dem Trocknen ausgesetzte Oberfläche in dem langen engen Rohr, welches benutzt wurde, nicht so grofs war wie in dem Quarzkolben, der für die Versuche 10—15 diente.

Diese unwesentliche Änderung von 157.480 auf 157.479 in dem Zahlenwert der Synthese war scheinbar das einzige Ergebnis dieser zeitraubenden und oft erschöpfenden Versuche über die Zersetzung des Nitrats. In Wirklichkeit aber zeigten sie mehr. Die Erfahrung gab uns ein schlagendes Beispiel dafür, dafs es ebensowichtig ist, soviel wie möglich Sorgfalt auf die Bestimmung einer kleinen Korrektion zu legen als auf die Bestimmung der zu korrigierenden Menge. Sie bestätigte überdies die Annahme, dafs, abgesehen von Fällen, wie beim Zinkchlorid, wo Wasser auf die Substanz chemisch einwirkt, von den meisten geschmolzenen Salzen wenig oder kein Wasser zurückerhalten wird. Wenn das Silbernitrat, das bei 200° mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist, das gesamte Wasser in einem trockenen Luftstrom bei dieser Temperatur abgibt, ist es um so wahrscheinlicher, dafs andere Salze, die bei höherer Temperatur schmelzen, und eine geringere Affinität zu Wasser haben, nach dem Schmelzen auch davon frei sind. Dies ist eine beruhigende Überzeugung, die wohl der Mühe wert war, die auf diesen Punkt verwendet worden ist.

Es wurde nunmehr die Aufmerksamkeit auf andere fremde Substanzen gerichtet, die aufser Wasser und Luft im synthetischen

Silbernitrat vorhanden sein konnten. Eine weitere sorgfältige Untersuchung war erforderlich, um zu zeigen, dafs alles Silber in Form von Nitrat vorhanden war und dafs andere Verunreinigungen nicht in dem Salz vorkamen. Die reine perlweise Farbe des geschmolzenen kalten Materials schlofs die Möglichkeit aus, dafs auch nur eine spurenweise Reduktion zu metallischem Silber stattgefunden hatte. Das Salz war löslich in reinem Wasser ohne Rückstand oder Trübung und die Lösung behielt ihre Klarheit, wenn sie auf $^1/_2$- oder $^1/_4$-normal verdünnt wurde. Demnach konnten Oxyd oder Halogensalze nicht vorhanden sein. Als Verunreinigungen schienen demnach nur noch möglich: Ammonsalze, Nitrit und freie Salpetersäure. Stas dachte nur an die eventuell mögliche Gegenwart von freier Säure. Wir haben dagegen alle erwähnten Möglichkeiten bei der vorliegenden Untersuchung ins Auge gefafst.

Es ist bekannt, dafs beim Auflösen von Kupfer in Salpetersäure merkliche Mengen von Ammoniumnitrat gebildet werden. Scheinbar ist eine ähnliche Reaktion beim Silber nicht beobachtet worden und vom elektrochemischen Standpunkt aus scheint sie auch unwahrscheinlich. Überdies müfste aller Wahrscheinlichkeit nach etwa vorhandenes Ammoniumnitrat durch das einstündige Schmelzen des Silbersalzes zersetzt sein. Nichtsdestoweniger war ein Beweis hierfür zu liefern. Nesslers Reagens ist das geeignetste Mittel um auf Ammoniak zu prüfen. Es mufs jedoch erst das Silber im Dunkeln ausgefällt werden; denn Licht erzeugt Chlor, welches die Reaktion stört.

Um für diese Prüfung auf Ammoniak das synthetische Silbernitrat vorzubereiten, welches aus den verschiedenen Versuchen stammte, wurde es mit einem geringen Überschufs einer Normallösung von Natriumchlorid geschüttelt bis die überstehende Flüssigkeit klar war. Die letztere wurde abdekantiert, auf 50 ccm verdünnt und in dem Vergleichszylinder geschüttelt. Das Natriumchlorid gab keine Reaktion mit Nesslers Reagens.

Der Zylinder mit der aus dem Silbernitrat hergestellten Flüssigkeit wurde schliefslich mit anderen Zylindern verglichen, die bekannte kleine Mengen von Ammoniumnitrat und Natriumnitrat in gleicher Konzentration wie bei der wirklichen Bestimmung enthielten. Das Natriumnitrat war verschiedene Male mit Trocknung in der Zentrifuge krystallisiert worden und hatte sich als ammoniakfrei erwiesen. Auf diesem Wege wurden die folgenden Ergebnisse erhalten. Bei Synthese 12 ergaben sich 0.05 mg Ammoniumnitrat,

bei Synthese 13 0.06 mg, bei Synthese 14 0.05 mg. Im ganzen enthielten 36.5 g Silbernitrat nicht mehr als 0.00016 g Ammoniumnitrat, also weniger als $^1/_{2000}\,^0/_0$. Die Quelle dieses Ammoniaks wurde nicht bestimmt. Es kann herstammen von der Reduktion der Salpetersäure oder von dem grofsen Luftvolumen, das beim Verdampfen der Silbernitratlösung Verwendung fand. Die einzig mögliche Stelle, wo es mit den bei der Prüfung verwendeten Reagenzien eingeführt werden konnte, lag bei der Natriumchloridlösung. Diese war in der Tat mit negativem Resultat geprüft worden, doch ist Nesslers Reagens in Gegenwart von Chlor nicht sehr empfindlich und eine Spur Ammoniak kann sich der Beobachtung entzogen haben. Wäre die gefundene Menge gröfser gewesen, so hätten wir auf diese Angelegenheit mehr Zeit verwendet und eine oft in ammoniakfreier Atmosphäre umkrystallisierte Probe Silbernitrat würde bei einem blinden Versuche zum Vergleich herangezogen worden sein. Bei der tatsächlichen Geringfügigkeit der Verunreinigung waren diese Versuche jedoch nicht der Mühe wert.

Fassen wir diese Ergebnisse bei der Prüfung auf Ammoniak zusammen, so mufs dessen Menge für die aus 100.000 g Silber entstehende Menge Silbernitrat berechnet werden. Es ergibt sich so, dafs 157.480 g geschmolzenes Silbernitrat nicht über 0.0007 g Ammoniumnitrat enthalten haben können.

Die nächste Verunreinigung, die zu bestimmen war, salpetrige Säure, wurde aufgesucht mit Hilfe von Sulfanilsäure und Naphtylaminhydrochlorid. Diese wurden eingestellt mit einer Nitritlösung, von der 1 Liter 0.1 g Stickstoff enthielt: Um gleiche Bedingungen bei den Vergleichsprüfungen zu haben, wurde reines Silbernitrat mit einiger Sorgfalt hergestellt. Es wurde dreimal aus Salpetersäure krystallisiert unter Trocknung in der Zentrifuge, in Porzellan geschmolzen, dann nochmals dreimal aus reinstem Wasser in Platin krystallisiert, wobei es gleichfalls wie vorher mit der Zentrifuge getrocknet wurde. Die Proben von geschmolzenem Silbernitrat, die von den quantitativen Bestimmungen stammten, wurden in bekannten Mengen Wasser aufgelöst und Vergleichslösungen gleicher Konzentration hergestellt. Das krystallisierte Silbernitrat gab mit den Reagenzien keine Spur einer Nelkenfarbe. Eine frische Lösung, zu der 0.1 ccm der Nitritlösung (0.01 mg) hinzugefügt wurde, gab eine ausgesprochene Farbe, während die Bestimmungen 2, 3 und 11 alle eine viel schwächere, kaum sichtbare Färbung zeigten. Es

wäre demnach statthaft zu schliefsen, dafs der Sauerstoffverlust des Nitrats beim Schmelzen 0.000005 g nicht überstieg, also völlig zu vernachlässigen war.

Beim Suchen nach der nächsten Verunreinigung, der freien Salpetersäure, prüfte Stas die wässerigen Lösungen des geschmolzenen Silbernitrats mit Lackmus und fand sie eher alkalisch als sauer. Dieses Alkali mag aus den Glasgefäfsen gestammt haben. Wir benutzten das empfindlichere Methylorange als Indicator und stellten fest, dafs die reinsten krystallisierten neutralen Proben und das geschmolzene Salz ganz deutlich die gleiche ausgesprochene saure Reaktion in Lösung zeigten. Die Farbe wurde nicht verändert durch Zusatz eines $^1/_2$ mg Salpetersäure, so dafs die Gleichheit der Färbung die Gegenwart freier Säure in unserem geschmolzenen Produkt nicht widerlegen kann. Verdünnte Natriumhydroxydlösung, die durch Bariumhydroxyd carbonatfrei gemacht war, fällte einen Niederschlag ohne die Rotfärbung zu ändern. Deswegen wurde der Indicator verworfen und die Untersuchung mit dem Nephelometer fortgesetzt.

Die Prüfung auf Säure mit Hilfe dieses Instrumentes wurde ausgeführt durch Zusatz einer sehr verdünnten Standlösung von kaustischem Alkali zu der zu prüfenden Lösung und durch Beobachtung, ob bei Zusatz eine bleibende Wolke auftrat.

Vorläufige Versuche waren zunächst erforderlich, um die Bedingungen für die gröfste Genauigkeit festzustellen. Es zeigte sich, dafs eine Nitratkonzentration von nicht mehr als 4 g in 0.025 Litern am besten hierfür geeignet war, da Silberhydroxyd in der doppelt konzentrierten Silbernitratlösung deutlich löslich ist. Andererseits löst sich Silberhydroxyd, welches durch etwas konzentrierteres Alkali gefällt ist, nicht schnell in der äquivalenten Menge Salpetersäure, die mit der verdünnten Silberlösung gemischt wird. Es zeigt sich, dafs sogar der Niederschlag, der durch 0.1 ml einer $^1/_{200}$-Normallösung entsteht, eine ziemlich dauernde Wolke erzeugen kann, trotz der Gegenwart eines Überschusses von 0.00003 g Salpetersäure, welcher zur Auflösung ausreicht. Noch stärker verdünnte Lösungen verhalten sich zufriedenstellender. Ein Milliliter einer $^1/_{2000}$-n.-Alkalilösung (äquivalent 0.00003 g Salpetersäure), welcher unter fortwährendem Rühren einer Standlösung von Silbernitrat zugefügt wurde, bildete eine im Nephelometer deutlich sichtbare Wolke. Falls vor dem Zusatz von Alkali 0.00003 g Salpetersäure hinzugefügt waren, ergab sich unter denselben Bedingungen kein Niederschlag; demnach

erreicht die Probe unter diesen Umständen einen Grad von Empfindlichkeit, der für das zu behandelnde Problem geeignet ist.

Auf diesem Wege fand sich, dafs das bei Synthese 11 verbleibende Silbernitrat eine deutliche Opalescenz bei Zusatz von 0.00002 g Natriumhydroxyd und eine deutliche Wolke bei 0.00003 g gab. Hieraus war zu schliefsen, dafs Silbernitrat, welches eine Stunde lang in einem reinen Luftstrom geschmolzen ist, keinen wägbaren Überschufs von Salpetersäure enthält.

Nachdem die verschiedenen, gemutmafsten Verunreinigungen sorgfältig aufgesucht waren, ist es lehrreich und von Interesse, die Ergebnisse zusammenzustellen. Es sind die folgenden:

Gewicht von geschmolzenem Silbernitrat aus 100 g Silber	157.480 g
Gewichtskorrektion für:	
gelöste Luft	0.000
zurückgehaltenes Wasser	—0.0016
„ Ammoniumnitrat	—0.0007
Nitrit	0.000
freie Säure	0.000
Korrig. Gewicht für Silbernitrat aus 100.000 g reinem Silber	157.478 g

Da die abzuziehenden Korrektionen in der obigen Tabelle Maximalwerte sind, so kann das Gewicht des Silbernitrates kaum unter diesem Werte 157.478 liegen; andererseits kann es kaum höher sein als der unkorrigierte Wert 157.480 und so sind zwei einander sehr benachbarte Grenzen festgesetzt, zwischen denen der wahre Wert liegen mufs. Offenbar kann man augenblicklich nicht weit irregehen, wenn man den Wert 157.479 annimmt, der auch in den folgenden Diskussionen benutzt werden soll.

Das Endresultat und seine Beziehung zu den Werten der Atomgewichte von Stickstoff und Silber.

Durch die angeführte Versuchsreihe sind wir zu dem Schlufs geführt worden, dafs 100.000 Teile Silber sehr nahe 157.479 Teile Silbernitrat geben. Von anderen Chemikern fand Penny 157.442, Marignac 157.424. Stas fand in einer Versuchsreihe von 7 Bestimmungen 157.474, in einer anderen Reihe von 2 Bestimmungen 157.486 und Hardin fand 157.484. Aus diesen älteren Zahlen berechnete Clarke durch ein interessantes Zusammentreffen genau den hier bestimmten Wert.[1] Diese Übereinstimmung ist nicht so

[1] Recalculations of the Atomic Weights (1897), p. 64.

sehr der Wirksamkeit der Rechnungsmethode zuzuschreiben als der Tatsache, dafs in diesem Falle die Verunreinigungen des Silbers zufälligerweise genau die Verunreinigungen des Silbernitrates ausglichen. Auf den ersten Blick ist es unverständlich, wie STAS, der mit einem etwas unreinem Silber arbeitete, Resultate erzielt haben kann, die höher sind als die richtigen. Es mufs jedoch daran erinnert werden, dafs sein Nitrat in einem Glasgefäfs geschmolzen wurde, welches durch das stark saure Nitrat bei 220° angegriffen worden ist. Gewichtskonstanz des Gefäfses beweist nicht, dafs eine solche Einwirkung nicht stattgefunden hat, denn das Silber kann z. T. in dem Glas den Platz des Natriums eingenommen haben. So kann Gewichtszunahme durch Natriumnitrat begleitet sein von unbeträchtlichem Gewichtsverlust des Gefäfses. Zugunsten dieser Annahme spricht die Tatsache, dafs STAS' Resultate beim Fortschreiten seiner Arbeit stetig in jeder Reihe abnahmen. Der benutzte Kolben scheint gegen die Angriffe mehr und mehr widerstandsfähig geworden zu sein, wie ja auch leicht verständlich ist. Wenn die letzten zwei Bestimmungen der ersten Reihe als die von dieser Fehlerquelle freiesten betrachtet werden, so kann die Zahl 157.466, die man aus ihnen ableiten kann, durch Vergleich mit unserer Zahl Aufschlufs über die Menge der gasförmigen Verunreinigungen in STAS' Silber geben. So scheint es, dafs sein Silber nahezu 0.01 % Verunreinigungen enthalten hat, und wahrscheinlich mehr, wenn man beachtet, dafs der Kolben nicht vollständig widerstandsfähig war. Dieser Schlufs ist von den Folgerungen von RICHARDS und WELLS nicht weit entfernt.

Spekulationen dieser Art über ältere Untersuchungen sind jedoch eine ziemlich undankbare Aufgabe. Es gibt gewöhnlich zu viele zweifelhafte Dinge, als dafs sie einem sehr wertvollen Zweck dienen könnten. Der einzige Zweck der Betrachtungen kann nur darin bestehen, sich zu überzeugen, dafs keine wirklichen Widersprüche in den Daten existieren.

Es wurde nun die Aufmerksamkeit auf eine wichtigere Angelegenheit gerichtet, nämlich auf den Einflufs der neuen Experimentaldaten auf die Atomgewichtstabelle. Dieser ist schnell festzustellen. Das neuerdings verteidigte niedrige Atomgewicht von Stickstoff ist unvereinbar mit dem Verhältnis 100.00 : 157.479, wenn Silber zu 107.930 angenommen wird. Ist andererseits das neue Atomgewicht des Stickstoffs richtig, so mufs Silber einen viel niedrigeren Wert haben. Die genauen Zahlen sind in der folgenden Tabelle gegeben.

Atomgewicht von Stickstoff.

Für Ag = 107.930, $AgNO_3$ = 169.967 und N = **14.037**
„ Ag = 107.890, $AgNO_3$ = 169.904 „ N = **14.014**
„ Ag = 107.883, $AgNO_3$ = 169.893 „ N = **14.010**
„ Ag = 107.880, $AgNO_3$ = 169.888 „ N = **14.008**

Diese Reihe von Bedingungsgleichungen enthält in nuce das Resultat der vorliegenden Untersuchung. Um zwischen den verschiedenen Möglichkeiten zu unterscheiden, müssen noch weitere Verbindungen untersucht werden, insbesondere die Chlorate und die Ammoniumsalze. Untersuchungen nach diesen beiden Richtungen haben bereits im chemischen Laboratorium des Harvard-College begonnen und werden jetzt in dem I. chem. Laboratorium der Universität Berlin fortgesetzt.

Zusammenfassung.

Silbernitrat wurde aus reinem Silber dargestellt und die Gewichtszunahme sorgfältig bestimmt.

Im Laufe der Untersuchung wurde ein neuer zweckmäſsiger Apparat für die quantitative Verdampfung vorgeschlagen. Quarzkolben bilden ein Teil desselben.

Das Silbernitrat wurde bis zur Gewichtskonstanz geschmolzen, es wurde sorgfältig auf aufgelöste Luft, zurückgehaltenes Wasser und Ammoniak, sowie Salpetersäure und salpetrige Säure geprüft. Nur die zweite und dritte dieser Verunreinigungen konnten nach hinreichend genauen Verfahren entdeckt werden. Auch diese Verunreinigungen zeigten sich nur in Spuren zwischen 0.001 und 0.002 $^0/_0$ im ganzen.

Das Ergebnis war, daſs 100.000 Teile reines Silber 157.479 Teile Silbernitrat ergeben. Wenn dann Silber zu 107.93 angenommen wird, so muſs Stickstoff 14.037 sein. Ist Silber 107.880, so muſs Stickstoff = 14.008 sein, wenn Sauerstoff = 16.000 ist.

Cambridge, Mass., Chemical Laboratory of Harvard College.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Mai 1907.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

XLIX.

Über das Verhalten von Eisen zu Blei, Wismut, Thallium und Cadmium.

Von

E. Isaac und G. Tammann.

Mit 2 Figuren im Text.

I. Eisen-Blei.

Es ist bekannt, dafs geschmolzenes Blei Eisen bei Temperaturen etwas oberhalb seines Schmelzpunktes nicht löst. Doch finden sich auch Angaben über vermeintliche Eisen-Bleiverbindungen. Eine solche von der Zusammensetzung Pb_2Fe glaubte Sonnenschein[1] in den Höhlungen einer Eisensau gefunden zu haben. Biewendt[2] glaubte eine Eisen-Bleilegierung mit 3.24 % Pb durch Reduktion einer eisen- und bleihaltigen Schlacke mit Kohle dargestellt zu haben. Reich[3] fand im Handelsblei häufig einen geringen Eisengehalt bis zu 0.07 % Fe. Diese geringen Mengen konnten aber dem Blei mechanisch beigemengt sein. Die Frage nach dem Verhalten von Blei zu Eisen beim Zusammenschmelzen der beiden Metalle scheint noch nicht systematisch untersucht worden zu sein.

Wir schmolzen Eisen mit 10, 20, 60, 80 und 90 % Pb in Mengen von 20 g im Porzellanrohr zusammen, rührten die bis auf 1600° erhitzten flüssigen Metalle gut durch und bestimmten die Abkühlungskurven. Das Blei destilliert bei dieser Temperatur schon merklich in die kälteren Teile des Schmelzrohres; auch bildeten sich geringe Mengen von Bleioxyd, welche das Porzellanrohr stark

[1] *Jahresber.* 1856, 359.
[2] *Journ. prakt. Chem.* 23 (1841), 252.
[3] *Journ. prakt. Chem.* 78 (1859), 328.

griffen. Auf allen Abkühlungskurven der genannten Mischungen nden sich je zwei Haltepunkte, von denen der eine mit dem hmelzpunkt des Eisens (1527°) bis auf ± 5° und der andere mit m Schmelzpunkt des Bleis (327°) bis auf ± 1° zusammenfiel.

Die Zeitdauer dieser Haltepunkte ist in Fig. 1 in Abhängigkeit n der Konzentration dargestellt. Man sieht, dafs die Zeitdauer r Krystallisation bei 1525°, m Schmelzpunkt des Eisens, r die Bleikonzentration 0% Null wird, und dafs dererseits die Zeitdauer im Schmelzpunkt des Bleis, i 327°, für 0% Pb verhwindet. Hieraus folgt, dafs im Schmelzpunkt des isens die beiden flüssigen etalle praktisch einander cht zu lösen vermögen.

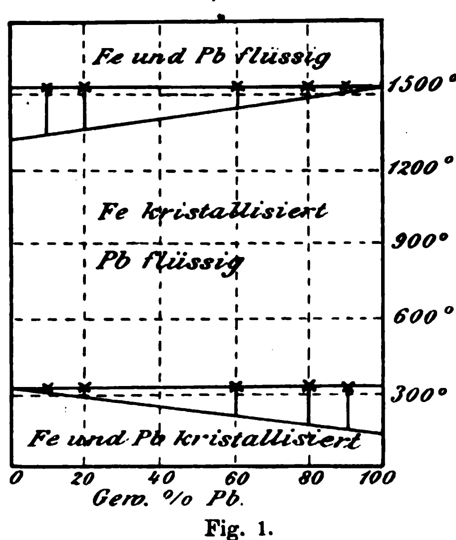


Fig. 1.

Entsprechend diesem ermischen Befunde bestanm die Reguli aus zwei scharf neinder getrennten Schichn, der schweren unteren leischicht und der leichten oberen Eisenschicht. Bei der mikroopischen Untersuchung konnten weder im Blei Einschlüsse von isen, noch im Eisen Einschlüsse von Blei konstatiert werden. isen und Blei sind also ineinander bei 1600° nicht merklich slich und bilden auch keine Verbindung.

II. Eisen-Wismut.

Marx[1] gab an, dafs er Wismut und Eisen nicht hatte mitnander vereinigen können, während nach Gmelin-Kraut[2] Henkel id Gellert ein sprödes Wismuteisen erhalten haben wollen.

Beim Zusammenschmelzen der Mischungen mit 10, 50 und)% Bi ergab sich, dafs Eisen zu Wismut sich ganz ähnlich wie ı Blei verhält. Wie in Fig. 2 zu sehen ist, fanden sich bei jenen ischungen je zwei Haltepunkte, von denen der eine beim Schmelz-

[1] *Schweigg. Journ.* 58, 471.

[2] 1897, Bd. III, S. 427.

punkt des Eisens, bei 1525° ± 5° liegt, während der andere beim Schmelzpunkt des Wismuts, 367° ± 0°, gefunden wurde. Betreffs der Abhängigkeit der Zeitdauer dieser beiden Haltepunkte von der Konzentration gilt das beim Blei und Eisen Gesagte.

Wie beim Blei und Eisen bestanden die Wismut-Eisenreguli aus zwei Schichten, von denen keine Einschlüsse des anderen Metalles enthielt.

Das Wismut zeigte sich als noch etwas flüchtiger als das Blei. Aus einer Probe mit 10%, also .2 g Bi war nach zweimaligem, kurzem Erhitzen auf 1550° alles Wismut abdestilliert.[1] Dagegen greift das Wismut das Schmelzrohr aus Porzellan nicht so stark an wie das Blei.

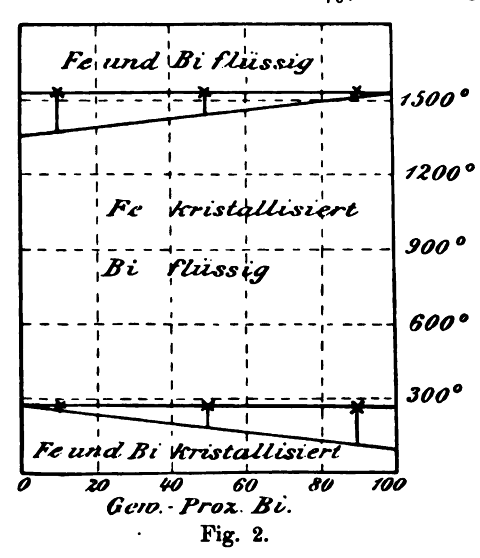


Fig. 2.

Da das Wismut bei der Krystallation sich ausdehnt, so könnte ein Wismuttröpfchen, welches, umgeben von festem Eisen, krystallisiert, entweder seine eiserne Umhüllung sprengen oder in einer anderen, dichteren Modifikation erstarren. Um diese Frage zu entscheiden, wurde durch starkes Durcheinandermischen der beiden flüssigen Metalle eine Emulsion derselben herzustellen versucht. Trotzdem das Umrühren erst unterbrochen wurde, als das Eisen schon fast vollständig erstarrt war, gelang die Darstellung einer solchen Emulsion nur in sehr unvollkommener Weise. Auf der Schnittfläche des Regulus sah man nur wenige Wismuttröpfchen im Eisen eingebettet. Die Hauptmenge der beiden Metalle hatte sich trotz des Umrührens voneinander in Form zweier Schichten getrennt. Nachdem das Eisen von dem in ihm eingeschlossenen Wismuttröpfchen durch Lösen in Salzsäure getrennt war, war die Menge dieser Wismutpartikeln zu klein, um mit Sicherheit ihr spezifisches

[1] Nach Barus, *Bull. d. S. geol. Survey* **103** (1893), ist der Siedepunkt des Wismuts bei 700 mm Druck 1550°, bei gewöhnlichem Druck müßte es etwa bei 1570—80° liegen, was, wie man sieht, mit unserem Beobachtungen übereinstimmt.

Gewicht bestimmen zu können. Es konnte daher die oben aufgeworfene Frage nicht entschieden werden.

III. Eisen-Thallium.

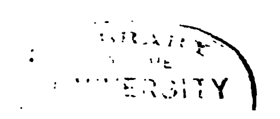
Angaben über das Verhalten von Thallium zu Eisen liegen bisher nicht vor. Erhitzt man 10 g Fe und 10 g Tl im Porzellanrohr, so steigt die Temperatur bis auf 1514°, also bis 13° unter den Schmelzpunkt des Eisens, und steigt dann sehr langsam noch bis 1517°, solange Thallium vorhanden ist, während deutlich das Geräusch des siedenden Thalliums zu hören ist. Bei weiterer Wärmezufuhr destilliert der gröfste Teil des Thalliums in die kälteren Teile des Rohres.[1] Nach dem Erkalten erweisen sich die Eisenstücke als unverändert. Auch an ihren Kanten und Ecken war eine Korrosion durch das siedende Thallium nicht wahrzunehmen. Auch das Thallium hatte seine Eigenschaften unverändert beibehalten.

IV. Eisen-Cadmium.

Der Siedepunkt des Cadmiums liegt bei etwa 770°, also ca. 750° unterhalb des Eisenschmelzpunktes. Wirft man auf geschmolzenes Eisen Stückchen von Cadmium, so tritt Verdampfung ein, die häufig explosionsartig ist, und das Cadmium destilliert in die kälteren Teile des Rohres. Der in dieser Weise mehrfach mit Cadmium behandelte Eisenregulus zeigte die Struktur des reinen Eisens und auch sein Schmelzpunkt war von dem des reinen Eisens nicht verschieden.

Trägt man in im Glasrohr geschmolzenes Cadmium pulverförmiges Eisen (red. „Kahlbaum“) ein und erhitzt längere Zeit auf 650°, so findet man auf der Abkühlungskurve der Mischung nur einen Haltepunkt, dessen Temperatur mit dem Schmelzpunkt des Cadmiums zusammenfällt. Eine Änderung des Verhältnisses der Mischung von Cadmium und Eisen ist hierauf ohne Einfluſs. In den Reguli fand sich in den unteren Teilen das Eisen. Die Körner des ursprünglichen Eisenpulvers hatten sich zu nierenförmigen Aggregaten zusammengeballt. Es ist sehr leicht möglich,

[1] Der Siedepunkt des Thalliums war bisher nicht einmal annähernd bekannt, man wufste nur aus einer Angabe von Biltz u. V. Meyer, *Zeitschr. phys. Chem.* 4 (1889), 249, dafs Thallium bei 1636° schnell verdampft, dafs also der Siedepunkt unterhalb dieser Temperatur liegt, womit unsere Bestimmung des Siedepunktes zu 1515 ± 2° in Übereinstimmung zu bringen ist.



dafs diese Konglomerate aus einer Eisen-Cadmiumverbindung bestanden. Dafür sprach erstens das veränderte Aussehen der Partikeln und zweitens der Umstand, dafs Kupfersulfatlösung auf ihnen keinen roten Überzug erzeugte. Es wäre möglich, dafs Cadmium und Eisen ähnlich wie Zink und Eisen eine oder mehrere Verbindungen miteinander bilden, dafs die cadmiumreichste Verbindung in Cadmium bei dessen Schmelzpunkt praktisch unlöslich ist, und dafs ihre Löslichkeit nur langsam mit steigender Temperatur merkliche Werte annimmt. Man würde dann auf den Abkühlungskurven einen der primären Ausscheidung der Cadmium-Eisenverbindung entsprechenden Knick nicht finden können, sondern nur einen Haltepunkt bei der Schmelztemperatur des Cadmiums, wie es sich in der Tat ergab. Es könnten dann die Verhältnisse ähnlich wie beim Zink und Eisen[1] liegen. Diese Möglichkeit könnte aber nur entschieden werden, wenn man die Abkühlungskurven der Eisen-Cadmiummischungen bei Drucken aufnehmen würde, die den Dampfdruck der Mischung übersteigen.

Eisen löst sich weder in festem noch in flüssigem Zustande in Blei oder Wismut, auch bildet es keine Verbindung mit ihnen. In Thallium löst es sich in krystallisiertem Zustande nicht auf, ob es sich in flüssigem löst, kann man bei Versuchen unter gewöhnlichem Druck nicht entscheiden, da der Schmelzpunkt des Eisens über dem Siedepunkt des Thalliums liegt. Cadmium löst sich in Eisen nicht; ob aber, wenn man Eisen in geschmolzenes Cadmium einträgt, das Eisen selbst unlöslich in Cadmium ist oder eine unlösliche Verbindung bildet, läfst sich nicht entscheiden.

[1] v. Vegesack, *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 34.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juni 1907.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

L.

Über die Legierungen des Eisens mit Platin.

Von

E. Isaac und G. Tammann.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Das natürlich vorkommende Platin enthält aufser anderen Platinmetallen gewöhnlich nicht unerhebliche Mengen Eisen, nämlich 5—20 %. Auch künstlich sind Eisen-Platinlegierungen schon dargestellt worden. So schmolz Clarke[1] gleiche Gewichtsteile Platin und Eisen zusammen und Daubrée[2] stellte Platin-Eisenlegierungen mit 17, 50 und 75 % Fe her, gofs eine der Schmelzen — die mit 17 % Fe — in eine Form, welche in der Richtung der magnetischen Inklination aufgestellt war, und erhielt so einen Stab, der, wie viele natürlich vorkommende Eisen-Platinlegierungen, polar magnetisch war. Um die Frage, wie Platin und Eisen sich zueinander verhalten, ob sie miteinander Verbindungen eingehen usw., zu entscheiden, arbeiteten wir das Zustandsdiagramm der Platin-Eisenlegierungen aus.

Zu diesem Zwecke wurden die Legierungen von 0—50 % Pt zu je 20 g in Porzellanröhren, die von 50—90 % Pt in Magnesiaröhren zu je 30 g in einer Stickstoffatmosphäre zusammengeschmolzen. Das verwandte Platin, welches wir von W. C. Heraeus in Hanau als technisch reines bezogen, soll nach Angaben dieser Firma nur 0.2 % Ir und Spuren anderer Platinmetalle enthalten. Das angewandte Eisen war ein besonders reines Flufseisen, dessen Zusammensetzung in Bd. 53, S. 82 dieser Zeitschrift angegeben ist. Die Abkühlungskurven der Legierungen wurden mittels des

---

[1] *Gilb. Ann.* **62** (1819), 360.

[2] Experimentalgeologie (1880), S. 91.

Pt-PtRh-Thermoelementes von 0—90% Pt bestimmt. Das Thermoelement wurde mittels der Schmelzpunkte des Nickels (1451°), des des Goldes (1064°) und des Antimons (630.6°) geeicht. Der Schmelzpunkt unseres Eisens ergab sich dann zu 1527° und der des Platins wurde zu 1760° angenommen. Beim Erhitzen schmolzen die Eisenstücke zuerst, dann lösten sich in dem flüssigen Eisen die Platinstücke auffallend schnell, wobei die Temperatur schneller als zuvor um etwa 50° anstieg. Es scheint also, dafs Platin sich in flüssigem Eisen unter Wärmeentwickelung löst. Beim Zusammenschmelzen der beiden Metalle wurde in seltenen Fällen das Herausschleudern eines Funkens beobachtet. Diese Beobachtung erinnert an die Angabe von Clarke,[1] welcher sagt, dafs Platin und Eisen beim Zusammenschmelzen im Knallgasgebläse sich unter Funkensprühen vereinigen.

Die Kurve des Beginnes der Krystallisation *AB* der Platin-Eisenlegierungen hat bei 20% Pt ein Minimum. Die Krystallisation tritt, besonders häufig bei den eisenreichen Legierungen, mit starker Unterkühlung ein. Der Betrag der Unterkühlung sowie ihre Häufigkeit nimmt mit steigendem Platingehalt ab und von 50% Pt an verschwindet die Unterkühlung vollständig. Um die Temperatur des Beginnes der Krystallisation von eventuellen, durch das Auftreten von Unterkühlungen bedingten Fehlern zu befreien, wurden die eisenreichen Legierungen während ihrer Abkühlung mit kleinen Eisenstückchen geimpft und aufserdem auch einige Erhitzungskurven bestimmt.

Von 0—30% unterscheiden sich weder die Abkühlungs- noch die Erhitzungskurven bezüglich der Form und der Zeitdauer des Haltepunktes von den Kurven des reinen Eisens. Das Krystallisationsintervall ist hier also praktisch nicht zu bestimmen. Die Differenz zwischen der Zusammensetzung der Schmelze und der des mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Mischkrystalls mufs also verschwindend gering sein. Von 30% Pt an nimmt der Haltepunkt den Charakter eines Intervalls an und die Differenz der Temperaturen des Beginns und des Endes der Krystallisation nimmt bis 90% Pt zu.

Das Minimum der Schmelzkurve *AB* liegt bei etwa 20% Pt. Diese Schmelze müfste der Theorie nach wie ein einheitlicher Stoff krystallisieren, was ja auch in der Tat der Fall ist. Doch ist die

[1] l. c.

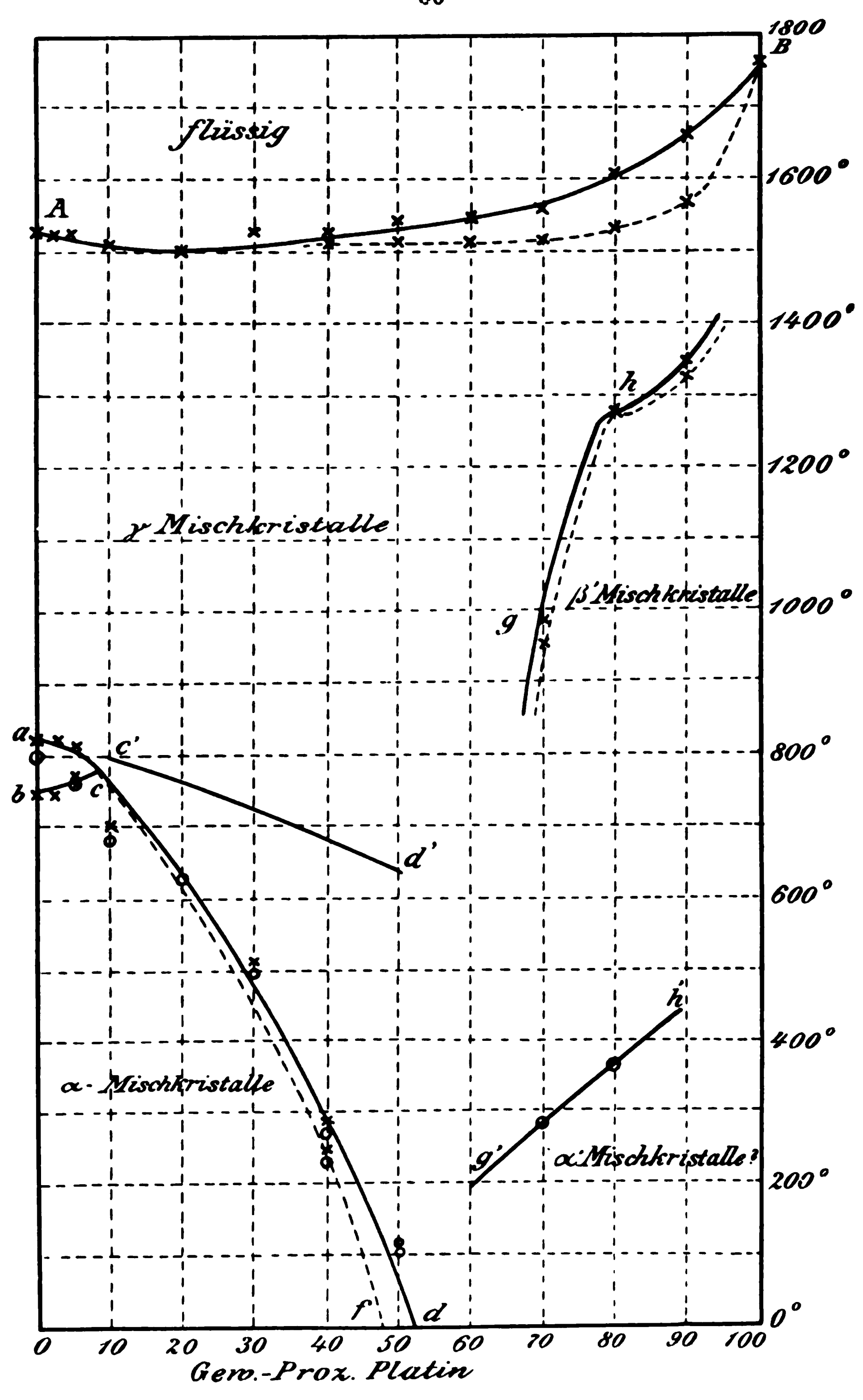
Krystallisation der Schmelzen von 0—20% Pt in dieser Hinsicht von der der Legierung mit dem minimalen Schmelzpunkt nicht zu unterscheiden. Dem Minimum könnte eine Verbindung entsprechen. Dafs aber diese Legierung unter den ihr benachbarten keine besondere Stellung einnimmt, lehrt der Verlauf der Umwandlungskurve *ad*, die bei der Konzentration des Minimums keinen ausgezeichneten Punkt aufweist.

Aufser den durch die Krystallisation der Schmelzen hervorgerufenen Haltepunkten findet man auf allen Abkühlungskurven mit Ausnahme der mit 50 und 60% Pt noch weitere Haltepunkte. Bis zu 40% Pt einschliefslich rühren diese Haltepunkte von den Umwandlungen des Eisens her, von 70% Pt an handelt es sich um eine neue Art von Umwandlungspunkten. Wir betrachten zunächst die erstere Art der Umwandlungen.

Das Feld der Mischkrystalle von β-Eisen mit Platin ist, wie nicht selten, eng begrenzt. Auf den Abkühlungskurven der

Tabelle 1.

Gewichts-% Platin	Temp. d. Beginns der Krystallisation in ° C	Temp. des Endes der Krystallisation in ° C	Krystallisations-intervall in ° C	Temp. d. Umwandlung v. γ- in β-Eisen in ° C	Temp. d. Umwandlung v. β- in α-Eisen in ° C	Temp. bzw. Intervall d. Umwandlg. von γ- in α-Eisen in ° C	Umwandlungs-intervall in ° C	Wiederkehr des Magnetismus beim Abkühlen in ° C
0	1527			826	746			800
2.5	1525			824	749			
5	1522			819	778	764		765
10	1507					ca. 700		685
20	1500					ca. 640		630
30	1524		sehr klein			512		497
40	1527	1512	15			von 289 bis 243		von 270 bis 230
50	1541	1516	25					von 120 bis 105
60	1546	1511	35					von 200 bis 180
70	1559	1512	47				von 989 bis 959	von 370 bis 360
80	1604	1536	68				1271	
90	1656	1566	90				von 1347 bis 1327	
100	1760							



1800
B
1600°
1400°
1200°
1000°
800°
600°
400°
200°
0°
flüssig
A
γ Mischkristalle
β Mischkristalle
h
g
a
b
c
c'
d'
α-Mischkristalle
f
d
g'
h
α Mischkristalle?
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Gew.-Proz. Platin

Legierungen mit 2.5 und 5 % Pt finden sich je zwei Haltepunkte, entsprechend den Umwandlungen der γ- in β- und der β- in α-Krystalle. Bei der Legierung mit 5 % Pt wurde aufserdem hin und wieder nur ein Haltepunkt bei 764° gefunden. Die Zeitdauer dieses einen Haltepunktes war etwas gröfser als die Summe jener beiden. Es kann also bei der Legierung mit 5 % Pt die Bildung der β-Krystalle übersprungen werden, so dafs sich aus den γ-Krystallen direkt die α-Krystalle bilden. Dieselbe Erscheinung wurde auch schon bei den Gold-Eisenlegierungen[1] bemerkt.

Von einem Gehalt von 10 % Pt an wandelt sich das γ-Eisen immer direkt in α-Eisen um, was daraus folgt, dafs sich von 10 % Pt an nur noch eine sehr deutlich ausgeprägte Verzögerung auf den Abkühlungskurven findet. Diese Verzögerung hat bei den Legierungen mit 10 und 20 % Pt den Charakter eines Haltepunktes, der fast immer mit einer Unterkühlung auftritt und dessen Lage sich bei verschiedenen Versuchen nicht unbeträchtlich ändert. Bei den Legierungen mit 30 und 40 % Pt liegen Umwandlungsintervalle von 30 resp. 50° vor. Auf den Abkühlungskurven der Legierung mit 50 % Pt ist das Intervall nicht sicher zu konstatieren, weil hier sich die Wärmetönung über ein zu grofses Temperaturintervall verteilt. Die Umwandlung der γ- in α-Krystalle vollzieht sich im Punkte *c* in einem praktisch nicht zu bestimmenden Intervall. Mit steigendem Platingehalt wächst dann allmählich das Umwandlungsintervall. Diese Tatsachen beschreiben die Kurven *cd* und *cf*.

Mit den thermisch nachweisbaren Umwandlungen steht die Wiederkehr der der α-Form eigentümlichen Permeabilität im engsten Zusammenhang. Auf eine empfindliche Magnetnadel wirken bei Zimmertemperatur alle Legierungen inklusive der mit 90 % Pt ein. Die Stärke der Magnetisierbarkeit scheint proportional dem Eisengehalte bis etwa 80 % Pt abzunehmen und fällt dann bei 90 % Pt auf einen sehr kleinen Wert. Daubrée[2] fand, dafs die Legierung mit 17 % Fe einen sehr starken Magnetismus besitzt und gibt aufserdem an, dafs diese Legierung polarmagnetisch ist. Diese Angaben werden durch unsere Beobachtungen nicht bestätigt. Polarer Magnetismus konnte bei keiner der Legierungen gefunden werden und es sind auch die Legierungen von 20—0 % Fe sehr schwach magnetisch.

Beim Erhitzen der Legierungen von 0—50 % Pt verschwindet

[1] *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 291.

[2] l. c.

der Magnetismus ungefähr bei den Punkten der Kurve $c' d'$, doch tritt dieser Verlust der Magnetisierbarkeit bei Wiederholung des Versuches nicht bei derselben Temperatur, sondern ziemlich unregelmäſsig ein. Dagegen tritt bei der Abkühlung die Magnetisierbarkeit bei tieferen Temperaturen, und zwar in recht regelmäſsiger Weise, wieder auf. Die Temperaturen des Wiederkehrens der Magnetisierbarkeit sind im Diagramm durch Kreise bezeichnet. Man sieht, daſs die Temperaturen dieser Kreise mit den durch Kreuze bezeichneten Temperaturen der thermischen Effekte innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmen. Der Verlust der Magnetisierbarkeit tritt beim Erhitzen also bei höheren Temperaturen ein als die Wiederkehr der Magnetisierbarkeit bei der Abkühlung. Diese Erscheinung könnte darauf zurückgeführt werden, daſs sich die α-Form vor ihrem Übergang in die γ-Form überhitzen läſst. Wenn das der Fall ist, so müſste beim Erhitzen die Temperatur der thermischen Effekte mit der Kurve $c' d'$ zusammenfallen.

Bei den Legierungen mit 70, 80 und 90 °/₀ Pt wurden noch thermische Effekte gefunden, deren Temperaturen im Diagramm durch die Kurve $g h$ verbunden sind. Die unterhalb dieser Kurve liegende gestrichelte Kurve soll das Ende der Umwandlung bei der Abkühlung andeuten. Dementsprechend wurde bei 70 °/₀ Pt ein Intervall von etwa 30° gefunden, bei 80 °/₀ Pt ein Haltepunkt und bei 90 °/₀ Pt ein schwach angedeutetes Intervall. Bei etwa 80 °/₀ Pt scheint sich also die Umwandlung bei konstanter Temperatur zu vollziehen. Hier müſste nach Ruer[1] die Kurve $g h$ eine horizontale Wendepunktstangente besitzen. Es handelt sich also hier um die Umwandlung der Pt-reichen γ-Mischkrystalle in eine β'-Modifikation. Diese Umwandlung würde für einen bestimmten Mischkrystall bei konstanter Temperatur ohne Änderung seiner Zusammensetzung sich vollziehen. Dagegen würde bei den platinreicheren und -ärmeren Mischkrystallen während der Umwandlung eine Konzentrationsänderung beim Übergang von der γ- in die β'-Form eintreten. Bei 90 °/₀ Pt ist der thermische Effekt dieser Umwandlung, wie erwähnt, sehr gering; derselbe nimmt mit abnehmendem Eisengehalt schnell ab. Ob dieser Umwandlung eine analoge Umwandlung des Platins mit einem sehr geringen Wärmeeffekt bei etwa 1400° entspricht, könnte nur durch eine genaue Bestimmung der Volumenisobare des Platins bei etwa 1400° entschieden werden.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 59 (1907), 1.

Der Verlust der Magnetisierbarkeit der Legierungen von 60 bis 90 % Pt scheint mit der oben abgehandelten Umwandlung von γ- in β'-Krystalle in keinem Zusammenhang zu stehen. Denn in den Legierungen mit 60 und 70 % Pt tritt der Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen bei etwa 500° ein, während die Wiederkehr derselben bei 300 resp. 380° zu beobachten ist. Bei der Legierung mit 70 % Pt unterscheiden sich also die Temperaturen des Verlustes der Magnetisierbarkeit und des thermischen Effektes bei 1000° um etwa 500°. Bei den Legierungen mit 80 und 90 % Pt konnte die Temperatur der magnetischen Umwandlung wegen der zu geringen Permeabilität nicht festgestellt werden. Immerhin scheinen die Resultate der Untersuchung der Legierung mit 70 % Pt zu lehren, dafs die Magnetisierbarkeit einer α'-Form eigentümlich ist. Gegen einen solchen Schlufs könnte man aber einwenden, dafs es nicht erwiesen ist, dafs die Magnetisierbarkeit bei den Temperaturen der Kurve $g'\,h'$ diskontinuierlich wiederkehrt. Wenn, wie es schien, die Magnetisierbarkeit beim Überschreiten der Kurve $g'\,h'$ nicht plötzlich wiederkehrt, so könnte das auch darauf zurückzuführen sein, dafs hier der Magnetismus nicht infolge einer Umwandlung, sondern nur infolge der Temperaturzunahme allmählich geringer wird.

Die Farbe der Reguli wird mit steigendem Platingehalt heller. Von 40 % Pt an sind die Reguli sehr hart; es ist kaum möglich, sie durchzusägen, und auch die Feile greift sie nur schwer an. Der Regulus mit 50 % Pt ist der sprödeste und von grobkrystallinischem Bruch. Bei höherem Platingehalt nimmt die Sprödigkeit wieder ab.

Von 50—90 % Pt findet man in den Legierungen oft Hohlräume, in denen kleine Kryställchen sitzen. Die Härte nimmt zuerst von 4.5 beim reinen Eisen ab und sinkt bis etwas unter 4 bei 5 % Pt; bei 10 % Pt beträgt sie wieder 4.5 und steigt dann, bis sie bei 40 % den Wert von 6 erreicht, um dann bis 90 % Pt konstant zu bleiben.

Da, wie wir sahen, Platin und Eisen eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen bilden, so war zu erwarten, dafs die Reguli im allgemeinen aus unter sich homogenen Polyedern bestehen würden, da ja sowohl die Krystallisations- als auch die Umwandlungsintervalle klein sind. Zur Erkennung der Struktur wurde bis zu 50 % Pt mit verdünnter Salpetersäure, bei höherem Platingehalt mit heifsem Königswasser geätzt. Bis zu 40 % Pt sieht man auf den Schliffflächen nur die Begrenzungslinien der Polygone, die bei 30 und

40 % Pt, wo die Ätzflüssigkeit langsamer angreift, sehr fein sind (siehe Fig. 1, Tafel V). Bei 50 % Pt sind die grofsen Polyeder nochmals in viele kleinere Polyeder zerfallen. Es wäre möglich, dafs die grofse Sprödigkeit dieses Regulus durch diesen Zerfall bedingt ist. Auch bei den höherprozentigen Reguli sieht man auf den Schliffflächen eine polygonale Zeichnung. Die Flächen jedes dieser Polygone sind in einer jedem derselben eigentümlichen Richtung besonders deutlich schraffiert. Diese deutliche Schraffierung wird gewöhnlich durch ein zweites System von unter sich parallelen Linien geschnitten, wodurch die Fläche eines jeden Polygons in sehr viele kleine Rhomben zerfällt.

Die Schraffierung tritt am deutlichsten auf der Schlifffläche des Regulus mit 80 % Pt auf, ist auf der des Regulus mit 70 % Pt noch deutlich zu sehen und ist auf der des Regulus mit 60 % Pt noch eben angedeutet. Der Regulus mit 90 % Pt zeigt sie nicht mehr. Fig. 2 (Tafel V) zeigt den Schliff mit 60 % Pt, bei dem die schwache Schraffierung aber auf der Photographie nicht zu sehen ist, Fig. 3 (Tafel V) den mit 70 % Pt, auf dem aber infolge schwachen Ätzens die polygonale Zeichnung nur eben angedeutet ist, Fig. 4 und 5 (Tafel V) den mit 80 % Pt, der die Schraffierung am deutlichsten zeigt, in zwei verschiedenen Vergröfserungen. Nach den thermischen Erfahrungen kann diese Riffelung nicht auf eine Konzentrationsänderung während der Umwandlung von γ- in β'-Mischkrystalle zurückgeführt werden, weil sie bei 80 % Pt, bei derjenigen Legierung am deutlichsten auftritt, welche sich bei konstanter Temperatur umwandelt. Aufserdem wurde durch Abschrecken der Legierungen mit 70 und 80 % Pt von 1400° die Struktur derselben nicht verändert und die Riffelung war auf den abgeschreckten Schliffen ebenso deutlich zu sehen wie auf den gewöhnlich gekühlten. Durch das Abschrecken von 1400° wurde die Härte der Legierungen nicht geändert. Die langsam gekühlten Reguli ritzten die Schliffflächen der abgeschreckten und umgekehrt.

Wie erwähnt, enthält das natürlich vorkommende Platin 5 bis 20 % Fe. Uns interessierte die Frage, ob die natürlich vorkommenden und künstlich dargestellten Platinlegierungen miteinander identisch sind, oder ob hier ähnliche Unterschiede der Struktur wie zwischen künstlich dargestellten und natürlich vorkommenden Nickelstahlen (Meteoreisen) bestehen. Der Güte des Herrn Geheimrates Liebisch verdanken wir ein Stück Platinerz, wahrscheinlich sibirischen Ursprunges, welches, wie die Analyse ergab, 9.4 % Fe,

88.4 % Pt und Ir und 2.5 % anderer Pt-Metalle nebst Gangart enthielt.

Die Struktur dieses Platineisens war der des künstlich dargestellten sehr ähnlich. Vor allem bestand das natürliche Platineisen aus grofsen Polyedern, auf deren Schliffläche ebenfalls eine Schraffierung zu sehen war, welche im wesentlichen derjenigen auf der Schliffläche des Regulus mit 80 % ähnlich war. Dieselbe bestand ebenfalls aus zwei Systemen von einander parallelen, häufig unterbrochenen Geraden, die sich unter einem spitzen Winkel schneiden. Doch waren die hierdurch entstehenden Rhomben sehr bedeutend gröfser als bei den künstlichen Platineisenlegierungen (s. Fig. 6, Tafel V). Jedenfalls wäre es erwünscht, das Kleingefüge verschiedener natürlich vorkommender Eisenplatinlegierungen, besonders auch vor ihrer Verarbeitung, photographisch zu fixieren.

Eisen und Platin bilden bei höheren Temperaturen eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen. Bei tieferen Temperaturen treten Umwandlungen ein, durch welche diese Reihe in zwei weitere Reihen von Mischkrystallen zerfällt, von denen die eine von 0 bis etwa 50% Pt und die andere von 60—100 % Pt sich erstreckt.

Im Zustandsdiagramm der Eisenplatinlegierungen sind Analogien zu dem der Nickeleisenlegierungen[1] nicht zu verkennen. Der Hauptunterschied bei diesen beiden Reihen von Legierungen ist wohl darin zu suchen, dafs die Nickelstahle bei hohen Temperaturen zwei Reihen von Mischkrystallen bilden, während die Platinstahle nur eine Reihe bilden. Die Umwandlungen in den eisenreichen Platin- und Nickelstahlen sind einander ganz analog, in den Umwandlungen der nickel- und platinreichen Eisenlegierungen treten dagegen Unterschiede auf, welche wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen sind, dafs Nickel einen Umwandlungspunkt besitzt, bei dem sich auch seine starke magnetische Permeabilität diskontinuierlich ändert, während beim Platin ein solcher Umwandlungspunkt nicht vorhanden ist.

[1] *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 205.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juni 1907.

Das Molekulargewicht von Silbersulfat und das Atomgewicht von Schwefel.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und GRINNELL JONES.[1]

Mit 2 Figuren im Text.

Das Atomgewicht des Schwefels ist von vielen Forschern bestimmt worden, doch sind die Ergebnisse, wie man sehen wird, durchaus nicht übereinstimmend. Eine kurze Übersicht über diese Untersuchungen bildet die geeignetste Einleitung in die vorliegende Arbeit. Die Werte in der folgenden Liste sind mit den modernen Zahlen für die anderen in Betracht kommenden Atomgewichte neu berechnet worden.[2]

1814.	BERZELIUS, *Phil. Trans.* **104**, 20	32.0
1826.	BERZELIUS, *Pogg. Ann.* **8**, 15	32.08
1833.	TURNER, *Phil. Trans.* **123**, 539	32.00
	Derselbe	32.06
1836.	THOMSON, *Journ. prakt. Chem.* **8**, 370	32.00
1844.	ERDMANN und MARCHAND, *Journ. prakt. Chem.* **31**, 396	31.99
1845.	BERZELIUS, Lehrbuch, 5. Aufl., **3**, 1187	32.04
	Derselbe	32.16
1848.	SVANBERG und STRUVE, *Journ. prakt. Chem.* **44**, 320	32.15
1851.	STRUVE, *Lieb. Ann.* **80**, 203	31.94
1859.	DUMAS, *Ann. Chim. Phys.* [3] **55**, 148	32.00
1860.	STAS[3] *Bull. Acad. Belg.* [2] **10**, 153. 322	32.06
1878.	COOKE, *Proc. Amer. Acad.* **13**, 50	32.137
	Derselbe	31.980
1891.	RICHARDS, *Proc. Amer. Acad.* **26**, 268	32.043
1898.	LEDUC, *Ann. Chim. Phys.* [7] **15**, 94	32.056
1899.	D. BERTHELOT, *Journ. Phys.* [3] **8**, 271	32.050
1904.	JAQUEROD und PINTZA, *Compt. rend.* **139**, 129	32.01
1905.	GUYE, *Compt. rend.* **140**, 1242	32.065
1906.	JAQUEROD und SCHEUER, *Compt. rend.* **140**, 1384	32.036

[1] Aus Publ. Carnegie Inst. of Washington Nr. 69, p. 47 (1907) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

[2] Ag = 107.93; Cl = 35.473; Pb = 206.9; Hg = 200.0; Na = 23.008; C = 12.002.

[3] VAN DER PLAATS, *Ann. Chim. Phys.* [6] 7 (1886), 504 u. 526, hat gezeigt, dafs STAS bei der Berechnung seiner eigenen Daten einen Fehler begangen hat. STAS erhielt 32.074; 32.06 ist jedoch der richtige Wert.

Die Untersuchungen der Vorgänger von Stas haben jetzt nur noch historisches Interesse und brauchen nicht im einzelnen besprochen zu werden. In neuerer Zeit beruht der Atomgewichtswert für Schwefel hauptsächlich auf den Versuchen des berühmten Belgiers.

Stas verwandelte Silber in Sulfid durch Erhitzen in einem Schwefel- oder Schwefelwasserstoffstrom. Da er jedoch die erforderlichen Vorsichtsmaſsregeln zur Herstellung vollkommen reinen Silbers [1] nicht kannte, so ist es klar, daſs alle seine Untersuchungen, bei denen Silber zur Wägung kam, revisionsbedürftig sind. Stas reduzierte auch Silbersulfat zu Silber im Wasserstoffstrom. In diesem Falle aber unterlieſs er die sehr wichtige Vorsichtsmaſsregel, das Sulfat vor dem Wägen zu schmelzen,[2] und auſserdem war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daſs das reduzierte Silber Silbersulfid oder Sulfat enthielt.

Eine kurze Übersicht über die folgenden Untersuchungen mag nicht überflüssig sein, obwohl sie von geringerem Grade der Zuverlässigkeit sind. Cooke reduzierte Silbersulfid im Wasserstoffstrom und schloſs daraus, das das Atomgewicht des Silbers zwischen den Grenzen 32.14 und 31.89 liegen muſs. Beim Zusammenfassen seiner Ergebnisse stellte er fest: „Dieses ist gleichwertig mit einer Bestätigung des angenommenen Wertes dieser Konstanten, soweit Versuche von weniger groſsem Umfange als die von Stas zu diesem Zwecke Bedeutung haben können.“[3]

Die Bestimmung des Atomgewichtes von Schwefel von Richards wurde gelegentlich, bei seiner Untersuchung über das Atomgewicht des Kupfers ausgeführt. Das Verhältnis $Na_2CO_3:Na_2SO_4$ gab den Wert $S = 32.075$. Wird Natrium zu 23.008 anstatt 23.053 genommen, so geht der Wert über in $S = 32.043$. Es wurde auf diese Ergebnisse seinerzeit kein groſses Vertrauen gesetzt, wie sich aus dem folgenden Satze ergibt: „Die Ergebnisse sind kaum dazu angetan, die gegenwärtige Unsicherheit im Atomgewicht des Schwefels zu entscheiden“.[4] Es ist wahrscheinlich, daſs das Resultat zu niedrig ist, da kein Bewsis dafür erbracht werden konnte, daſs das Natriumkarbonat vollständig getrocknet war.

Ganz neuerdings sind zahlreiche Atomgewichtsbestimmungen

---

[1] Dumas, *Ann. Chim. Phys.* [5] **14** (1878), 289; Richards und Wells, Publication Carnegie Inst. Nr. 28, p. 66 (1905).

[2] Richards, *Proc. Amer. Phil. Soc.* **42** (1903), 28.

[3] Cooke, *Proc. Amer. Acad.* **13** (1878), 52.

[4] Richards, *Proc. Amer. Acad.* **26** (1891), 269.

erschienen, die auf einer rein physikalischen Methode basieren, welche auf der Annahme fufst, dafs AVOGADROS Hypothese und das einfache Gasgesetz $PV = RT$ für unendlich verdünnte Gase strenge richtig seien. Da es unmöglich ist, das Verhältnis der Dichte von Gasen mit hinreichender Genauigkeit bei sehr geringen Drucken zu bestimmen, so ist es erforderlich, dies Verhältnis unter normalen Bedingungen festzustellen und in jedem Fall eine andere Korrektur anzuwenden, die auf der Abweichung des Gases vom einfachen Gasgesetz beruht. Es ist wahrscheinlich, dafs das Verhältnis der Dichten mit hinreichender prozentischer Genauigkeit bestimmt werden kann und auch wirklich bestimmt wird. Andererseits ist die Korrektion hypothetisch und viel weniger sicher, und dementsprechend hat die Methode nur geringen Wert, wenn die Korrektion grofs ist.

Nach LEDUC[1] ist das Verhältnis zwischen den Dichten von Schwefeldioxyd und Sauerstoff gleich 2.04835. Wenn keine Korrektion für die „Unvollkommenheit“ der Gase angebracht wird, so führt dieser Wert zum Atomgewicht 33.55 für Schwefel. Die Korrektion in diesem Falle ist ungewöhnlich grofs und mufs deswegen mit hoher prozentischer Genauigkeit bekannt sein, wenn das Resultat irgendeinen Wert für Atomgewichtsbestimmungen haben soll. Im folgenden sind die allgemeinen Methoden zur Berechnung der Korrektion zusammengestellt; keine von ihnen scheint aber einen hinreichenden Wert für den vorliegenden Fall zu haben.

Die erste, die „Methode der korrespondierenden Zustände“ wurde für diesen Zweck von LEDUC[2] entwickelt. Sie beruht auf der Annahme von VAN DER WAALS, dafs zwei Gase sich in korrespondierenden Zuständen befinden und in gleicher Weise von dem hypothetischen vollkommenen Gas abweichen, wenn ihre Temperaturen und Drucke gleiche Multipla oder Submultipla ihrer kritischen Temperaturen und Drucke sind. Bei der Berechnung des Korrektionsfaktors werden Kompressibilität und kritische Konstanten verwendet. LEDUC[3] erhielt nach diesem Verfahren 64.056 als Molekulargewicht von Schwefeldioxyd und 34.071 als Molekulargewicht von Schwefelwasserstoff, und aus beiden Zahlen S = 32.056.

Die zweite Methode ist die „Methode der kritischen Konstanten“,

---

[1] LEDUC, *Compt. rend.* **117** (1894), 219.
[2] LEDUC, *Ann. Chim. Phys.* [7] **15** (1898), 5.
[3] LEDUC, *Ann. Chim. Phys.* [7] **15** (1898), 94.

welche GUYE[1] entwickelt hat. Die Korrektion wird berechnet nach VAN DER WAALS' Gleichung, wobei die Gröfsen *a* und *b* sich aus den kritischen Konstanten der fraglichen Gase ergeben. GUYE brachte in komplizierter Weise eine Korrektion an den Gröfsen *a* und *b* von VAN DER WAALS' Gleichung an, weil sie etwas mit Temperatur und Druck zu variieren scheinen,[2] und auf diese Weise erhielt er den Wert 64.065 für das Molekulargewicht des Schwefeldioxyds und daraus S = 32.065.

Die dritte Methode ist die „Methode der Grenzdichte". Sie wurde geschaffen von DANIEL BERTHELOT im Jahre 1898[3] und dann angewandt von RAYLEIGH[4] und JAQUEROD.[5] Sie beruht auf der experimentellen Bestimmung der Zusammendrückbarkeit von Gasen bei Drucken in der Nähe von 1 Atmosphäre. Durch eine Extrapolation kann das „Grenzverhältnis" der Dichten bei sehr niedrigen Drucken berechnet werden. Diese Methode hat ihre gröfste Vollkommenheit in den Händen von Lord RAYLEIGH erhalten, der gezeigt hat, dafs für die permanenten Gase die Abweichung von BOYLES Gesetz sich nur wenig mit dem Druck ändert, und dafs deswegen die Extrapolation ziemlich sicher ist. Diese physikalische Methode ist mit gröfstem Erfolge auf Wasserstoff, Verbindungen von Kohlenstoff und besonders Stickstoff angewendet worden, weil in diesen Fällen die Korrektur verhältnismäfsig klein ist. Auch hier ist jedoch die Anwendung auf Schwefel weit weniger zufriedenstellend. Es ist zu bedauern, dafs Lord RAYLEIGHS Untersuchungen keine Verbindungen dieses Elementes einschliefsen.

JAQUEROD und PINTZA bestimmten die Dichte von Schwefeldioxyd bei 760 mm, 570 mm und 380 mm Druck und berechneten aus diesen Daten die Zusammendrückbarkeit. Diese Zahlen wurden auf den Druck 0 extrapoliert unter der Annahme, dafs die Abweichungen von BOYLES Gesetz abnehmen, wenn der Druck erniedrigt wird. Sie erhielten 32.01 für das Atomgewicht von Schwefel. Später bestimmten JAQUEROD und SCHEUER die Zusammendrückbar-

---

[1] GUYE, *Compt. rend.* **138** (1904), 1215; *Bull. Soc. Chim.* [3] 5. August **1905**; *Journ. Chim. Phys.* **3** (1905), 321.

[2] GUYE, *Bull. Soc. Chim.* [3] 5. Aug. **1905**, 12.

[3] BERTHELOT, *Compt. rend.* **126** (1898), 954. 1030. 1415. 1501; *Journ. Phys.* [3] **8** (1899), 263.

[4] RAYLEIGH, *Phil. Trans.*, A. **204** (1905), 352; A. **196** (1901), 205 und A. **198** (1902), 417.

[5] JAQUEROD und PINTZA, *Compt. rend.* **139** (1904), 129. — JAQUEROD und SCHEUER, *Compt. rend.* **140** (1905), 1384.

keit von Schwefeldioxyd von 400—800 mm und von 200—400 mm nach einem Verfahren, das dem von Lord RAYLEIGH ähnlich war. Wie zu erwarten, fanden sie, dafs die Abweichung von BOYLES Gesetz bei niederem Drucke kleiner war, nichtsdestoweniger nahmen sie bei der Berechnung des Molekulargewichts von Schwefeldioxd an, dafs die Abweichung von BOYLES Gesetz für je 1 cm Druck zwischen 0 und 760 dieselbe wäre wie zwischen 400 und 800 mm. Sie erhielten 64.036 für Schwefeldioxyd und daraus S = 32.036. Werden ihre Messungen der Zusammendrückbarkeit im Gebiete von 200—400 mm genommen, so wird das Resultat 32.052 und es ist wahrscheinlich, dafs ein noch höherer Wert das wahre Ergebnis ihrer Versuche ist. Diese verschiedenen Schlüsse setzen die Unsicherheit der Methode in das rechte Licht.

Wahrscheinlich bringt die Adsorption von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff an den Glaswänden einen Fehler in die Dichtigkeits- und Kompressibilitätsbestimmungen und damit in Tatsachen, auf die die erwähnte Annahme angewendet wird. Diese Möglichkeit der Adsorption scheint von keinem der mit den Schwefelverbindungen Experimentierenden hinreichend beachtet zu sein, sie fügt jedoch den Resultaten eine neue Unsicherheit hinzu.

Das Ergebnis dieser Überlegungen ist der Schlufs, dafs keine der bisherigen Untersuchungen über das Atomgewicht von Schwefel diesen Wert entscheidend feststellt. Deswegen ist eine weitere Untersuchung dringend notwendig. Für eine vollständige Lösung mufste man dem Problem von mehreren Seiten nähertreten und die Untersuchung mufste mehrere Schwefelverbindungen umfassen. Der folgende Beitrag beschreibt einen Teil eines umfassenden Programms, durch welches wir die Frage zu beantworten hofften.

Vorläufige Versuche.

Als geeignetster Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung wurde das Silbersulfat gewählt, weil es wahrscheinlich erschien, dafs dieses Salz in reinem Zustande herstellbar und genau analysierbar wäre. Ein weiterer Grund zur Untersuchung des Silbersulfats liegt in der Möglichkeit, die Resultate später mit einem Verhältnis, bei dem das Sulfid benutzt wird, zu kombinieren, um so weiteren Aufschlufs über die noch wichtigere Frage des Atomgewichtes von Silber zu erhalten. Gegenüber diesen Vorteilen liegt der Nachteil des Silbersulfats darin, dafs nur 10 % seines Gewichtes aus Schwefel bestehen, wodurch die Experimentalfehler

bei den Berechnungen stark vergröfsert werden. Aber die Vorteile wiegen diesen Nachteil reichlich auf.

Ein vorläufiger Plan zur Arbeit bestand darin, das Silbersulfat in einem Platintiegel zu schmelzen, aufzulösen, das Silber als Chlorid zu fällen und den Niederschlag zu sammeln und zu wägen. Dieser Plan wurde durch zahlreiche Hindernisse gestört. Es ergab sich, dafs Sulfat beim Schmelzen leicht Zersetzung erleidet, eine Schwierigkeit, die später überwunden wurde. Überdies war die quantitative Auflösung des Silbersulfats eine sehr zeitraubende Sache. 8 g in einem Platintiegel geschmolzenes Silbersulfat erforderten in 1,5 l Wasser 6 Wochen für die vollständige Lösung, sogar beim häufigen Rühren. Die Wirkung auf das Glas während dieser langen Zeit, die Gefahr des Zutrittes gasförmiger Verunreinigungen und der Verlust wertvoller Zeit liefsen diese Schwierigkeit als sehr schwerwiegend erscheinen.

Silbersulfat kann reichlich gelöst werden, indem man das doppelte Gewicht von Schwefelsäure in den Tiegel bringt, und ungefähr auf 300° erhitzt; beim Abkühlen krystallisiert dann das saure Silbersulfat aus;[1] beim Zusatz von Wasser zu diesem sauren Sulfat bildet sich das neutrale Sulfat in Form eines feinen Pulvers, welches leicht in den Fällungskolben hineingespült und aufgelöst werden kann. Der grofse Überschufs der hierbei eingeführten Schwefelsäure war jedoch durchaus nicht wünschenswert, denn hierdurch konnte eine beträchtliche Okklusion von Silbersulfat in dem gefällten Chlorid stattfinden. Um diese Frage zu prüfen, wurde eine in der beschriebenen Weise hergestellte Lösung, welche 7.4 g Silbersulfat enthielt mit Chlorwasserstoffsäure gefällt; der Niederschlag wurde durch elfmaliges Dekantieren mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure gewaschen, dann in Ammoniak gelöst und die Lösung verdünnt. Das Silberchlorid wurde hierauf mit Chlorwasserstoffsäure ausgefällt, worauf die Lösung alles vorher okkludierte Sulfat enthalten sollte. Nach dem Absitzen wurde dies Gemisch filtriert und die vollkommen klare Lösung in einer Platinschale über der Alkohollampe verdampft, bis beim Abkühlen Ammoniumchlorid auskrystallisierte, wobei das Volumen etwa 0.1 l betrug. Hierzu wurden ungefähr 10 g Bariumchlorid gefügt. Es bildete sich ohne Zweifel ein Niederschlag von Bariumsulfat, welcher bewies, dafs beim Ausfällen von Silberchlorid aus Lösungen mit einem

[1] Schultz, *Pogg. Ann.* **133** (1868), 143.

grofsen Überschufs von Schwefelsäure eine beträchtliche Okklusion stattfindet.

Zum Vergleich wurde ungefähr dieselbe Menge Silberchlorid aus Nitrat hergestellt und mit 3.5 mg Sulfat versetzt. Die Lösung wurde genau so wie vorher behandelt und gab ungefähr denselben Niederschlag. Dieser Versuch gibt eine annähernde Vorstellung von dem Grade der Okklusion.

Beim Suchen nach Mitteln, das Sulfat vollständig zu eliminieren, fand sich, dafs eine kleine Menge Silbersulfat in Silberchlorid vollständig in das Chlorid verwandelt werden kann durch Schmelzen in einem Strome von Chlorwasserstoffgas. Diese Beobachtung führte zu der Entwickelung eines neuen Verfahrens, bei dem die ganze Reaktion in der Weise ausgeführt wurde, dafs das Silbersulfat vollständig in Chlorid verwandelt wurde, ohne vorher in Wasser gelöst zu sein. Dadurch wurde das Verfahren sehr vereinfacht und die Fehlerquellen vermindert.

Die Methode zur Darstellung des Materials, Form und Art des Apparates und viele der Vorsichtsmafsregeln und Einzelheiten der Handhabung wurden erst nach zahlreichen Vorversuchen angenommen. Eine ausführliche Besprechung dieser Voruntersuchungen ist jedoch nicht erforderlich, da die wichtigsten Ergebnisse in der schliefslich beibehaltenen Methode enthalten sind.

Darstellung der reinen Materialien.

Schwefelsäure.

Die beste käufliche „chemisch reine“ Schwefelsäure wurde zweimal fraktioniert destilliert, wobei ein Kühler von Quarz und als Vorlage eine Schale von Platin zur Verwendung kamen. Nur die mittlere Fraktion wurde benutzt. 17 g hinterliefsen beim Verdampfen keinen sichtbaren oder wägbaren Rückstand.

Silbersulfat.

Reine Silberchloridrückstände von früheren Atomgewichtsuntersuchungen aus diesem Laboratorium wurden mit Natriumhydroxyd und Invertzucker reduziert. Das reduzierte Silber wurde sorgfältig gewaschen, in Salpetersäure gelöst und die Nitratlösung verdünnt und filtriert. Sie wurde bis zur Sättigung auf dem Dampfbade eingedampft und zur Krystallisation gebracht durch Zusatz eines gleichen Volumens konzentrierter Salpetersäure und Abkühlen. Die

Krystalle wurden in der Zentrifuge wie gewöhnlich getrocknet.[1] Die Krystallisation aus reiner konzentrierter Salpetersäure und das Zentrifugieren wurden 5 mal wiederholt, wobei Jenaer Glasgefäſse zur Verwendung kamen, schlieſslich wurde noch einmal krystallisiert, wobei eine Platinschale und frisch destillierte Salpetersäure benutzt wurden. Dies Silbernitrat wurde in einer kleinen Menge Wasser in einer Platinschale gelöst und mit überschüssiger reinster Schwefelsäure zersetzt, die mit dem gleichen Volumen reinstem Wasser verdünnt war. Das gefällte Silbersulfat wurde in der Zentrifuge getrocknet, sodann in heiſser konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale gelöst und die Lösung mehrere Minuten zur Austreibung von Salpetersäure gekocht. Beim Kühlen krystallisierte das saure Sulfat in groſsen Krystallen. Es wurde sehr sorgfältig abgeschleudert, in eine Platinschale gebracht und mit reinstem Wasser behandelt. Unter Entwickelung von Wärme krystallisierte das normale Sulfat als feines Pulver aus. Dieses Pulver wurde durch Dekantieren mit dem reinsten Wasser gewaschen bis die Waschwässer nicht mehr sauer waren.[2] Alles bei diesen Versuchen benutzte Wasser war, wie früher mitgeteilt, gereinigt. Während des Waschens bewirkte die Einwirkung des Lichts auf das feuchte Silbersulfat eine schwache Violettfärbung. Dieses schadete jedoch nichts, da jede schwache Zersetzung während der folgenden Schmelzung wieder ausgeglichen wurde. Das Salz wurde dann soviel wie möglich in der Zentrifuge getrocknet und das Trocknen im Luftbad bei 110° fortgesetzt. Diese Operationen wurden möglichst vollständig unter dem Schutze eines sehr groſsen umgekehrten Trichters ausgeführt und die Schale mit einem groſsen Uhrglas bedeckt gehalten, um das Hineinfallen von Staub zu vermeiden. Diese Probe wurde A genannt und kam in der vorläufigen Reihe und bei Versuch 4 und 5 der Endreihe zur Verwendung.

Probe A wurde in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, gekocht, als saures Sulfat durch Abkühlen auskrystallisiert, in der Zentrifuge getrocknet, durch Zusatz von Wasser in das normale Sulfat verwandelt und wie vorher getrocknet. Dieses war die Probe B. Da das Mittel der Ergebnisse mit dieser Probe dasselbe ist, wie das

---

[1] Richards, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27 (1905), 104.

[2] Ohne diese Vorsichtsmaſsregel kann das Sulfat nicht vollständig im Luftbad getrocknet werden; in solchem Falle würde es unmöglich sein, das zur Einführung des Sulfats dienende Ende des Rohres, in welches es später hineingebracht wird, vollständig zu reinigen (s. S. 81).

Mittel der Versuche 4 und 5, wo Probe A zur Anwendung kam, so folgt, dafs Kochen der schwefelsauren Lösung mit darauffolgender Krystallisation in zwei verschiedenen Krystallformen das Resultat nicht beeinflufst. Deswegen schien weitere Reinigung nicht erforderlich.

Chlorwasserstoffsäure.

Chlorwasserstoffsäure wurde nur als Gas verwendet und auf zwei verschiedene Weisen dargestellt; bei Versuch 5 und 6 wurde die Chlorwasserstoffsäure bereitet durch Tropfen reiner Schwefelsäure auf reines Ammoniumchlorid. Bei den andern Versuchen wurde die beste konzentrierte Chlorwasserstoffsäure des Handels verwendet. Richards und Wells [1] haben gezeigt, dafs diese Säure kein anderes Halogen oder Arsen enthält. Sie war deswegen für unsern Zweck geeignet.

Die Schmelzung des Silbersulfats.

Viel Arbeit wurde aufgewendet für die Herrichtung eines Apparatenteils, der nicht nur geeignet war für die Schmelzung von Silbersulfat, sondern auch für die quantitative Umwandlung des Sulfats in das Chlorid. Schliefslich wurde das einfache symmetrische Rohr, dafs in der folgenden Zeichnung dargestellt ist, als zweckmäfsigste



Fig. 1. Quarzrohr für die Aufnahme des Silbersalzes. $^1/_2$ natürlicher Gröfse.

Vorrichtung verwendet. Es war das Ergebnis verschiedener Versuche und Vorschläge und bestand aus einer dünnen zylindrischen Röhre von geschmolzenem Quarz mit engeren Quarzröhren, die an die Enden angeschmolzen waren. [2] Das Rohr war sehr leicht und wog nur 6 g. Ein sehr feiner Platindraht wurde mehrfach um den engen Teil (*A*) gewickelt; durch Ziehen des Drahtes konnte das Rohr leicht gedreht werden. Es hing an der Wage in horizontaler Stellung an einem Platindraht. Dasselbe Rohr wurde während der

[1] Richards und Wells, l. c.

[2] Wir sind Herrn Professor Baxter sehr verpflichtet dafür, dafs er so freundlich war, diesen Apparat aus dünnen Quarzrohren und einem Quarzreagensglas herzustellen. Herrn F. B. Coffin sind wir für einen Vorschlag verbunden, der zu einer Abänderung der ursprünglichen Form der Röhre führte.

ganzen Untersuchung benutzt; die zylindrische Form gab ihm genügenden Halt, allen Beanspruchungen, denen es unterworfen war, zu widerstehen.

Das Rohr blieb bemerkenswert konstant im Gewicht trotz der sehr wenig zarten Behandlung, die es zu erleiden hatte. Während der ganzen 15 Versuche betrug der Gewichtsverlust nur 0.41 mg und während der 12 Versuche der Endreihe war der Gewichtsverlust nur 0.16 mg. Der geringe Verlust ist wahrscheinlich durch eine geringe Löslichkeit des Quarzes in der konzentrierten Ammoniak- oder Kaliumcyanidlösung zu suchen, die zur Entfernung des Silberchlorids nach jener Bestimmung zur Anwendung kam.

Das, wie bereits angegeben, hergestellte Silbersulfat mufs etwas Wasser eingeschlossen enthalten, sowie einem Überschufs von Schwefelsäure, da es aus saurer Lösung krystallisiert war.[1] Die einzige sichere Methode, Mutterlauge aus Krystallen auszutreiben, ist Schmelzung des Salzes. Dieser Teil der Aufgabe verursachte beträchtliche Schwierigkeit, denn es fand sich, dafs Silbersulfat sich in geringem Mafse zersetzt, wenn es in Luft geschmolzen wird, indem es sich gelbbraun färbt. Um diese thermische Dissoziation zu verhindern, wurde der Versuch gemacht, das Salz in einem Strome von verdünntem Schwefeltrioxyd zu schmelzen und zwar mit vollem Erfolg. Das Salz zeigt dann eine reinweifse Farbe.

Die kleinen Krystalle von Silbersulfat wurden in das Rohr mit einem Platinstab hineingestofsen und die engen Enden wurden von lose anhängenden Silbersulfatkrystallen durch eine saubere Federspitze befreit, die vorher mit Wasser und Alkohol und Äther gewaschen war, um sie von Fett zu säubern. Das Rohr wurde vor dem Apparat, welcher das Schwefeltrioxyd lieferte, auf Haken von Hartglas getragen.

Der Apparat zur Herstellung eines Stromes reiner trockener Luft oder von Schwefeltrioxyd oder Chlorwasserstoff ist schematisch in Fig. 2 gezeichnet. Ein Luftstrom wurde zuerst über rotglühendes Kupferoxyd (*A*) geleitet zur Entfernung der organischen Substanz und dann durch einen Emmerlingschen Turm (*B*) mit Perlen, die mit einer starken Kaliumhydroxydlösung befeuchtet waren. Dieser Turm war oben mit einem Gummistopfen verschlossen, der keine Verunreinigung verursachen konnte, da er nur mit reiner Luft in Berührung kam. Von diesem Punkt an jedoch enthielt der Apparat

[1] Richards, *Proc. Amer. Phil. Soc.* **42** (1903), 28.

keine Gummiverbindungen oder Stopfen mehr. Alle Hähne waren mit Phosphorsäure oder Schwefelsäure geschmiert.

Die Luft wurde getrocknet durch zwei EMMERLING-Türme *C* und *D* mit schwefelsäurefeuchten Perlen. Der Luftstrom konnte dann entweder im trockenen Zustande direkt durch *L* oder *F* verwendet oder auch mit Schwefeltrioxyd beladen werden, indem

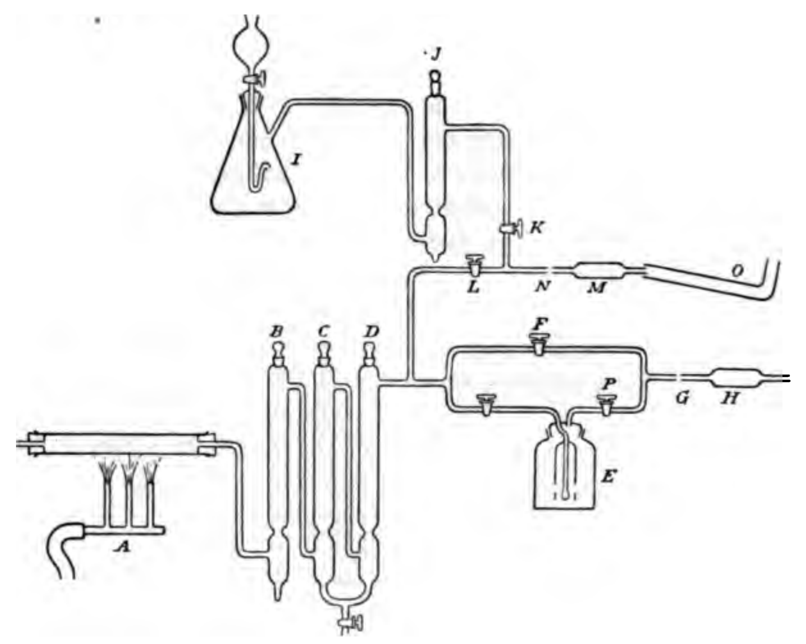


Fig. 2. Apparat zum Einleiten verschiedener Gase in das Quarzrohr.

er zweimal durch rauchende Schwefelsäure in die Flasche *E* perlte. Ein Luftstrom, gemischt mit einer beliebigen Menge von Schwefeltrioxyd, wurde so durch *G* in das Quarzrohr *H* geschickt. Das Zuleitungsrohr *G* und das Quarzrohr *H* berührten einander, doch wurde kein Versuch gemacht, eine dichte Verbindung herzustellen.

Das Silbersulfat in dem Quarzrohr wurde dann mit einem Fischschwanz-Bunsenbrenner geschmolzen, der mit der Hand gehalten wurde; zum Schmelzen ist Rotglut erforderlich. Wenn alles Sulfat geschmolzen war, schlossen wir den Hahn *P*, der das Schwefeltrioxyd lieferte und liefsen einen sehr schnellen Luftstrom durch *F* gehen. Sobald man die Dämpfe von Schwefelsäure nicht mehr aus dem Ende des Quarzrohres herauskommen sah, wurde die Flamme entfernt und das Rohr langsam gedreht, indem man an dem Platin-

draht zog, der um das eine Ende gewickelt war. Hierdurch wurde bewirkt, dafs sich das Silbersulfat in dünner Schicht auf der Fläche des Rohres verfestigte. Wenn man nicht Sorge dafür trägt, das Salz wenigstens 1 cm von beiden Enden des Rohres entfernt zu halten, so ergeben sich während der Umwandlung in Chlorid Schwierigkeiten.

Die schliefsliche Erstarrung in reinem, trockenem Luftstrome wurde mit grofser Geschwindigkeit bewirkt, um Zersetzung zu vermeiden und ein vollkommen weifses Material zu erhalten. Wenn das Silbersulfat 10 oder 15 Sekunden zu lange geschmolzen gehalten wurde, nachdem der Schwefeltrioxydstrom abgestellt war, entstand ein gelbbraunes Produkt. Hierdurch wurde angezeigt, dafs das Salz entweder metallisches Silber oder Silbersulfid enthielt. Richards, Wells und Forbes[1] haben gezeigt, dafs geringe Mifsfärbung eines geschmolzenen Silbersalzes eine sehr empfindliche Probe auf Verunreinigung ist. Der dieser Mifsfärbung entsprechende Gewichtsverlust war sehr gering, wie auf der folgenden Seite gezeigt wird.

Das ganze Rohr wurde später fünf Minuten lang in reiner, trockener Luft auf eine Temperatur oberhalb des Siedepunktes von Schwefelsäure erhitzt, um eventuell zufällig vorhandene Spuren von Säure aus dem Rohr zu entfernen. Noch warm wurde es in den Exsiccator gebracht und später gewogen. Das Rohr wurde bis zum Ende des Versuches horizontal gehalten, um jeden mechanischen Verlust zu vermeiden.

Die Vorrichtung, das Salz durch Drehen des Rohres während des Abkühlens in dünner Schicht zu verteilen, bot vier sehr wichtige Vorteile:

1. Die Möglichkeit des Zerbrechens des sehr empfindlichen Quarzrohres während der Verfestigung und des Abkühlens wurde durch die gleichförmigere Verteilung des Zuges sehr vermindert.

2. Das Salz wurde bewegt und in dünner Schicht noch im geschmolzenen Zustande in einem reinen Luftstrom ausgebreitet, wodurch das Entweichen jeder möglichen Spur von gelöstem Schwefeltrioxyd erleichtert wurde.

3. Die Abkühlung erfolgte gleichförmiger und schneller, so dafs das Silbersulfat nicht Zeit hatte, sich vor dem Festwerden zu zersetzen.

---

[1] Richards und Wells, Carnegie Inst. Pub. 28 (1905), 81. — Richards und Forbes siehe die vorstehende Arbeit über $AgNO_3$.

4. Bei der späteren Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure war eine viel gröfsere Oberfläche vorhanden.

Die ebenerwähnte Möglichkeit, dafs das farblose Silbersulfat einen Überschufs von Schwefeltrioxyd enthalten könnte, bedurfte sorgfältiger Erwägung. Leider schien eine direkte Prüfung auf diese Säure nicht ausführbar wegen der geringen Löslichkeit des Silbersulfats; deswegen wurde eine Antwort auf diese Frage auf verschiedenen Wegen zu erlangen gesucht.

Weber[1] hat gefunden, dafs zur Herstellung einer Verbindung $Ag_2S_2O_7$ Silbersulfat in Schwefeltrioxyd unter Druck in einem verschlossenen Rohr erhitzt werden mufs. Diese Tatsache zeigt im Verein mit der Erfahrung, dafs Silbersulfat sich beim Schmelzen leicht zersetzt, dafs letzteres keine grofse Tendenz zum Zurückhalten von Schwefeltrioxyd hat und dafs der Dampfdruck des Trioxyds im Disulfat weit höher ist als der bei diesen Versuchen angewendete. Um einen quantitativen Beweis zu erhalten, wurde das reinweifse Sulfat bei 6 Endversuchen nach dem Wägen 10—15 Sekunden geschmolzen, um eine geringe Zersetzung zu erzielen. Hierbei entstand eine schwache, aber nicht zu verkennende Dunkelfärbung des Salzes. Die erhaltenen Gewichtsverluste sind zu folgender Tabelle vereinigt.

Die durch geringe Zersetzung bedingten Gewichtsverluste.

Nr. des Versuchs	Gewicht des weifsen Ag_2SO_4	Gewicht des dunkeln Ag_2SO_4	Differenz
9	5.27714	5.27709	0.00005
10	5.16313	5.16302	0.00011
11	5.08383	5.08377	0.00006
12	5.13372	5.13367	0.00005
13	5.16148	5.16138	0.00010
15	5.37436	5.37425	0.00011
		Mittel:	0.00008

Der Gewichtsverlust betrug also im Mittel nur 0.08 mg oder 0.0015 °/₀. Es scheint sicher zu sein, dafs wenigstens ein Teil dieses Gewichtsverlustes auf Entweichen von Sauerstoff oder Schwefeltrioxyd aus dem dunkelgefärbten Sulfate zurückzuführen ist und nicht auf einen Verlust von überschüssigem Schwefeltrioxyd aus dem letzteren. Deswegen — obwohl es eine diskutierbare Frage wäre,

[1] Weber, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 17 (1884), 2503.

ob es sicherer ist, das Gewicht des weifsen oder des dunkel gefärbten Sulfats als das Richtige anzunehmen — schien es wahrscheinlich, dafs das Gewicht der weifsen Probe das zuverlässigere war. Selbst im schlimmsten Falle kann die Unsicherheit nicht gröfser als 0.001 % sein. Dieses Ergebnis stimmt mit den früheren Schlüssen über den offenbaren Einflufs sehr geringer Zersetzung auf die Farbe des Silbersalzes überein. Es scheint, dafs im vorliegenden Falle, wie auch in anderen, die geringe Stabilität dieser Verbindung eine tatsächliche Unterstützung bei ihrer Herstellung in chemisch reinem Zustande ist und nicht ein Hindernis für die genaue quantitative Arbeit.

Zur Wägung des Silbersulfats — und natürlich auch des Chlorids — wurde die schon bei manchen ähnlichen Untersuchungen verwendete Trömnerwage benutzt.[1] Die platinierten Messinggewichte von Sartorius wurden nach der in Harvard üblichen Methode geeicht.[2]

Wie gewöhnlich, wurden alle Wägungen durch Substitution gemacht, wobei eine Tara auf die rechte Wagschale gelegt wurde. Um nach Möglichkeit alle durch wechselnde meteorologische Bedingungen verursachten Fehler zu vermeiden, wurde zur Substitution ein Gegengewicht von demselben Material und annähernd derselben Oberfläche und gleichem Gewicht angewendet. Jede Wägung wurde wiederholt, wobei die Werte nur selten um mehr als 0.03 mg voneinander abwichen. Es ergab sich aus der hygroskopischen Absorption von Wasser weder beim Silbersulfat noch beim Silberchlorid eine Schwierigkeit, ausgenommen einige wenige Tage, wo die Luft ungewöhnlich feucht war. In diesen Fällen wurde das Rohr auf ungefähr 330° erhitzt und blieb in einem Exsiccator, bis günstigere Bedingungen vorhanden waren. Das Rohr blieb immer wenigstens 3 Stunden im Exsiccator neben der Wage vor jeder Wägung, und während dieser Zeit war es mit einem schwarzen Tuch bedeckt zum Schutze der empfindlichen Salze gegen Licht.

Für die Korrektur des Gewichtes auf das Vakuum ist das spezifische Gewicht von Silbersulfat erforderlich. Folgende Daten finden sich in der Literatur.

Dichte von Silbersulfat.

5.341. Karsten, Schweiggers J. **65** (1832), 419.

5.322. Playfair und Joule, Mem. Chem. Soc. **2** (1845), 430.

---

[1] Richards, *Proc. Amer. Acad.* 26 (1891), 242.

[2] Richards, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 22 (1900), 144.

5.410. FILHOL, Ann. Chim. et Phys. (3) **21** (1847), 417.
5.425. SCHRÖDER, Pogg. Ann. **106** (1859), 245.
5.49, 5.54 } PETTERSON, Upsala, Nova Acta (3) **9** (1874) 35.

Nach dem Studium der Originalmitteilungen wurde der Wert 5.45 vorläufig als der wahrscheinlichste angenommen; da jedoch Zweifel über seine Genauigkeit bestanden, so wurde er durch den Versuch verifiziert.

Die Dichte des Toluols, das von dem Salz verdrängt werden sollte, wurde mit Hilfe eines OSTWALDschen Pyknometers bei 29.2° zu 0.8566 (Mittel dreier übereinstimmender Bestimmungen) festgestellt; 6.067 g des geschmolzenen Silbersulfats verdrängten 0.9532 g von diesem Toluol und nahmen deswegen 1.113 Milliliter ein (Mittel von 2 Bestimmungen). Demnach ist die Dichte von Silbersulfat, wie angenommen, 5.45. Hierdurch wird eine zuzuzählende Korrektion von 0.0000775 g für jedes scheinbare Gramm des Salzes bedingt, ein Wert, der abnimmt um 0.0000011 durch Zunahme des atmosphärischen Druckes um 1 cm, der jedoch abnimmt um 0.00000026 durch Zunahme der Temperatur um 1. Eine dementsprechende Korrektur wurde an den Wägungen angebracht.

Die Umwandlung von Silbersulfat in Chlorid.

Die nächste Stufe bei dem Verfahren war die Umwandlung des sorgfältig gewogenen geschmolzenen Sulfats in Chlorid durch Erhitzen in einem trockenen Strom von Chlorwasserstoff. Diese Reaktion ist beobachtet worden von HENSGEN.[1]

Der Apparat zur Erzeugung des Chlorwasserstoffs für die vorliegende Untersuchung war ganz aus Glas hergestellt. Reines Chlorammonium oder Chlorwasserstoffsäure wurde in die Flasche *I* (Fig. 2) gebracht und darauf langsam konzentrierte Schwefelsäure getropft. Das Gas wurde getrocknet durch Leiten durch den Turm *J*, der

---

[1] HENSGEN, *Recueil des travaux chim. de Pays-Bas* 2 (1883), 124: Le sulfate d'argent absorba 2 mol. HCl à la température ordinaire, avec un dégagement de chaleur notable, et se changea complètement en chlorure. En chauffant, même jusqua 300°, la réaction inverse (observée par M. H. avec le sulfate de cuivre) n'eut point lieu, mais l'acide sulphurique fut chassé complètement par un courant d'air. Parmi les sels susdits, le sulfate d'argent est celui qui d'après les données thermiques, doit se changer en chlorure avec le plus grand dégagement de chaleur.“ (S. S. 18.)

Perlen mit konzentrierter Schwefelsäure enthielt.[1] Das Gas ging dann durch den Hahn *K* zu dem Auslafsrohr *N*. Der eingeschliffene Glasstopfen am oberen Ende des Turmes *J* diente als Sicherheitsventil wenn der Hahn *K* geschlossen war. Reine trockene Luft kann gleichfalls mit Hilfe des Hahnes *L* durch *N* geleitet werden, um nach Beendigung der Reaktion die überschüssige Säure auszutreiben.

Das Quarzrohr mit dem Silbersulfat wurde durch Haken von Hartglas genau vor dem Auslafsrohr *M* gehalten und zwar wie vorher ohne dichte Verbindung.

Bei 7 Endversuchen wurde ein Kondensationsrohr von Quarz *O* über den Auslafs des Rohres *M* gesteckt, um die Schwefelsäure zu kondensieren und etwa entweichendes Silber festzuhalten. Wie sich zeigen wird, wurden im Destillat nur sehr geringe Spuren von Silber gefunden. Die Kondensation von Schwefelsäure im engen Endrohr wurde vermieden durch Erhitzen derselben mit kleinen feststehenden Fischschwanzbrennern.

Es wurde ein langsamer Chlorwasserstoffstrom erzeugt und das Rohr schwach erwärmt. Die Reaktion fand glatt und ruhig statt und die einzige Schwierigkeit bestand darin, dafs das gebildete Silberchlorid Neigung zeigte über die Wände des Gefäfses zu kriechen. Dies wurde wahrscheinlich durch die freigemachte Schwefelsäure bedingt, die unzersetztes Silbersulfat aufgelöst enthielt; das saure Sulfat wurde dann durch Oberflächenspannung transportiert und an einem anderen Orte in Chlorid verwandelt. Bei zwei dieser Versuche wurde die eine der engen Röhren vollständig in dieser Weise verstopft, so dafs die Versuche nicht erfolgreich zu Ende geführt werden konnten. In den anderen Fällen dagegen wurde die Schwierigkeit vermieden, indem man das Silbersulfat in Form eines Bandes in der Mitte der Röhre verteilte.

Die Schwefelsäure mufs bei einer Temperatur unterhalb ihres Siedepunktes verdampft werden, um Verluste durch Umherschleudern

---

[1] Bei einem der vorläufigen Versuche wurde der Chlorwasserstoff nicht getrocknet. Die zuerst gebildete Schwefelsäure absorbierte beträchtliche Wassermengen, verdünnte sich so und füllte fast das Rohr mit flüssiger Schwefelsäure, in der sich ein grofser Teil des Silbersulfats löste. Nach einigem Erhitzen wurde die ganze Masse fest. Es entstand eine nicht poröse Masse von Silbersulfat und -chlorid. Der Chlorwasserstoff wirkte nicht eher ein, bis die Mischung geschmolzen war, dann aber wurde die Reaktion sehr heftig. Die gebildete Schwefelsäure siedete und verursachte Spritzen und demnach die Gefahr eines mechanischen Verlustes.

kleiner Teilchen zu vermeiden. Das Rohr wurde erhitzt durch eine in der Hand gehaltene Flamme, so dafs die Erhitzung reguliert werden konnte durch Beobachtung der entweichenden Dämpfe der Säure und der Farbe des Silberchlorids im Rohr. Es ist bekannt, dafs mit zunehmender Temperatur Silberchlorid eine immer dunkler werdende Gelbfärbung annimmt; nachdem die notwendige Erfahrung gewonnen war, erwies sich dieser Farbwechsel als sehr hilfreich bei der Regulierung der Temperatur.

Nach $2^1/_2$—4 Stunden sah man keine Dämpfe von Schwefelsäure mehr aus dem Rohr herauskommen. Das Silberchlorid wurde dann sehr langsam und ruhig geschmolzen und weitere 20 Minuten im geschmolzenen Zustande in einem Strome von Chlorwasserstoff behandelt. Das Rohr wurde langsam bewegt um frische Oberflächen zu schaffen, indem in Intervallen von 1 Minute das Auslafsrohr mit einer Platinzange gefafst wurde.

Die Bewegung kann ohne Gefahr eines Verlustes ausgeführt werden wegen der hohen Oberflächenspannung des geschmolzenen Silberchlorids. Dieser Stoff zeigt im geschmolzenen Zustande keine Adhäsion an Quarz und wird deswegen nicht durch Capillarität in die Endröhren gezogen. Nach 20 Minuten wurde der Strom des Gases durch den Hahn K abgesperrt und ein Strom von reiner, trockener Luft mittels L durch das Rohr gelassen, wobei das Silberchlorid noch etwa 5 Minuten unter gelegentlicher Bewegung im flüssigen Zustand gehalten wurde. Das Rohr wurde bei dem folgenden Abkühlen rotiert, wie dies in ähnlicher Weise beim Sulfat stattgefunden hatte.

Die kondensierte Schwefelsäure, die sich bei der Reaktion gebildet hatte, und das Kondensrohr wurden mit Hilfe des Nephelometers[1] auf Silber geprüft. Die Säure wurde in einen kleinen Kolben gebracht, das Rohr mit Ammoniak ausgespült, welches der Säure zugefügt wurde. Das überschüssige Ammoniak wurde dann mit Salpetersäure neutralisiert, worauf Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wurde, um jede Spur vorhandenen Silbers als opalescente Wolke von Silberchlorid zu fällen. Diese Opalescenz wurde in dem Nephelometer mit einer Lösung von bekanntem Gehalt verglichen, die in ähnlicher Weise wie die Lösung unbekannter Zusammensetzung hergestellt war.[2] Es wurde ein gemessenes Volumen einer

[1] Richards und Wells, *Amer. Chem. Journ.* **31** (1904), 235.
[2] Richards, *Amer. Chem. Journ.* **35** (1906), 510.

Silberlösung von bekanntem Gehalt genommen und mit ungefähr denselben Mengen Schwefelsäure, Ammoniak, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure versetzt, die in der unbekannten Lösung vorhanden waren, sodann wurde zu demselben Volumen verdünnt (ungefähr 30 Milliliter).

Die gröfste Menge des so gebildeten Silberchlorids bei irgendeinem Versuch betrug 0.00009 g und der Mittelwert 0.00004 g. Die in dieser Weise ermittelte Spur wurde natürlich dem Gewicht des Silberchlorids hinzugefügt. Bei 3 von den Versuchen, Nr. 4, 5 und 7 wurde diese Bestimmung nicht ausgeführt, der Mittelwert jedoch auch in diesen Fällen addiert.

Der wahrscheinliche Grund für das Entweichen dieser Spur Silber wird später besprochen werden.

Die Frage, ob diese Reaktion vollständig verläuft oder nicht, ist natürlich von fundamentaler Wichtigkeit. Es gibt vier Beweise für diesen Punkt.

Erstens wurde das Silberchlorid 20 Minuten in einem Strome fast reinen Chlorwasserstoffs geschmolzen. Da die Temperatur weit oberhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure lag, so wurde dieses Produkt der Reaktion ebensoschnell entfernt, wie es sich bildete. Demnach ist, entsprechend dem Gesetze der Konzentrationswirkung zu erwarten, dafs durch die Vermittlung des dauernd erneuten Chlorwasserstoffs alles Silbersulfat zersetzt und alle Schwefelsäure ausgetrieben wird. Dies wird beschleunigt durch die infolge der Bewegung dauernd erneuten Oberflächen.

Weiterhin wird in diesem Falle das Gesetz der Konzentrationswirkung durch die relative Affinität unterstützt, die annähernd durch die bedeutende Menge der bei der Reaktion auftretenden Wärme angezeigt wird. Es kann aus THOMSENS[1] Daten berechnet werden, dafs die Reaktion 40.400 g-Calorien oder 170 Kilojoule liefert.

---

[1] THOMSEN: Thermochemische Untersuchungen:

$2Ag + Cl_2 = 2AgCl + 58760$ (Bd. III, 381)
$Ag_2SO_4 = 2Ag + O_2 + SO_2 - 96200$ (Bd. III, S. 382)
$SO_2 + O_2 + H_2 = H_2SO_4 + 121840$ (Bd. II, S. 255)
$2HCl = H_2 + Cl - 44000$ (Bd. II, S. 114).

Demnach:

$Ag_2SO_4 + 2HCl$ (Gas) $= 2AgCl + H_2SO_4$ (flüssig) $+ 40400$.

Eine andere Reihe von Gleichungen gab 40200. Das Ergebnis ist natürlich nur für 18° anwendbar. In diesem Zusammenhange ist es erwähnenswert, dafs $Ag_2SO_4 + Cl_2 = 2AgCl + SO_2 + O_2 - 37440$ cal. Hieraus geht hervor,

Selten, wenn jemals, ist die Differenz zwischen den Änderungen der Gesamtenergie und der freien Energie bei einer Reaktion dieser Art so grofs wie 170 Kilojoule, deswegen ist es zulässig zu schliefsen, dafs ein beträchtliches Überwiegen der treibenden Kraft bei dieser Reaktion in der gewünchten Richtung stattfindet.

Drittens zeigte die Gewichtskonstanz bei fortgesetzter Behandlung die Vollständigkeit der Reaktion an. Bei 7 der Versuche wurde das Silberchlorid ein zweites Mal 15 Minuten lang im Chlorwasserstoffstrom und dann 5 Minuten in Luft unter gelegentlichem Schütteln geschmolzen. Die folgende Tabelle gibt die auf diese Weise gefundenen Gewichtsänderungen.

Einflufs dauernder Behandlung mit Chlorwasserstoff.

Nr. des Versuchs	AgCl, erste Wägung	AgCl, zweite Wägung	Differenz
6	4.67812	4.67809	−0.00003
7	4.93119	4.93118	−0.00001
11	4.67373	4.67375	+0.00002
13	4.74491	4.74489	−0.00002
14	4.77995	4.77990	−0.00005
15	4.94088	4.94088	+0.00000
		Mittel:	−0.000015

Die Konstanz des Gewichtes war auf diese Weise ganz zufriedenstellend, da der mittlere Verlust nur 0.0003 $^0/_0$ vom Gewicht des Chlorids betrug.

Dieser Versuch jedoch schliefst nicht vollkommen die Möglichkeit aus, dafs ein kleiner aber konstanter Betrag an Sulfat zurückbleibt. Um diese Frage zu prüfen, wurden 4.90 g Silberchlorid, die niemals durch Sulfat verunreinigt waren, in dem Rohr geschmolzen und dann 0.00479 g reines Silbersulfat hinzugefügt und durch Schmelzen mit dem Chlorid gemischt. Beim Abkühlen war das Aussehen sehr verschieden von dem des reinen Chlorids, da die Masse nun durchscheinend oder fast opak war, anstatt durchsichtig zu sein. Sie wurde dann in einem Strom von Chlorwasser-

dafs Chlor für unseren Zweck nicht so geeignet ist wie Chlorwasserstoff. Diese Erwartung wird durch einen Versuch von Krutwig, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **14** (1881), 306, bestätigt: „Die Einwirkung ist hier (Chlor auf Silbersulfat) keine direkte; nur bei sehr hoher Temperatur, nachdem das Salz geschmolzen ist und sich zersetzt, gibt es schweflige Säure, Chlorsilber und Sauerstoff.“

stoff 20 Minuten lang geschmolzen, nachdem man, wie vorher, die Schwefelsäure nicht mehr aus dem Rohr herauskommen sah. Unter der Annahme, dafs das Sulfat vollkommen in Chlorid verwandelt war, würde der Gewichtsverlust 0.00039 g betragen haben, während der tatsächliche Gewichtsverlust sich auf 0.00044 g belief. Die Reaktion war offenbar vollständig und damit war ein viertes Argument zu den anderen Gründen beigebracht, die zu der Annahme führten, dafs das Verfahren zufriedenstellende Resultate liefern müsse.

Es ist nochmals zu erwähnen, dafs die engen Enden der Röhre durch kleine feststehende Brenner ziemlich hoch erhitzt wurden, um Kondensation der Schwefelsäure zu verhindern. Am Ende von verschiedenen Versuchen wurde nun ein sehr schwaches Sublimat an dem Teil der engen Röhren bemerkt, der durch den Schutz der tragenden Haken etwas kühler blieb. Dieses Sublimat, dessen Menge immer sehr gering war, schien am gröfsten zu sein bei den Versuchen 6 und 10. Eine geringere Menge erschien bei den Versuchen 7, 11 und 14 und eine kaum beachtenswerte Quantität bei 4, 5, 13 und 15. Bei Versuch 10 und 14 war eine geringe Menge des Sublimats auch in dem Kondensationsrohr nahe dem Ende des Rohres zu sehen.

Obwohl die rationellste Erklärung für diese sehr geringe Sublimatmenge, die gewöhnlich nicht wägbar war, wahrscheinlich in der Annahme gefunden werden konnte, dafs es aus Silberchlorid bestand und deswegen durchaus unschädlich war, wenn man davon absieht, dafs es die Gefahr des Verlustes anderer Materialspuren nahelegte, wurde die Angelegenheit doch weiter untersucht. Sorgfältige Prüfungen auf Arsen[1] und Kupfer wurden mit negativem Resultat ausgeführt, und der Chlorwasserstoff enthielt nichts was sich in einem rotglühenden Quarzrohr absetzen konnte. Andererseits war das Sublimat in Ammoniak löslich und verhielt sich in jeder Weise wie Silberchlorid, so dafs die Natur der Substanz als soweit aufgeklärt erscheinen mufste, wie mit einer so geringen Materialmenge möglich war. Nachdem die Natur des Sublimats erkannt war, mufste seine Quelle und Bedeutung festgestellt werden. Offenbar konnte es nicht von der Hauptmenge des Silbersulfats gekommen sein, weil es gerade beim Beginn des Versuches erschien, sobald der Chlorwasserstoffstrom durchgeleitet und die Endröhren erhitzt wurden, bevor

---

[1] Diese Prüfung wurde freundlichst von Herrn O. F. BLACK ausgeführt.

jedoch die Hauptmenge des Silbersulfats erwärmt wurde. Überdies wurde die Masse des Silberchlorids niemals auf eine Temperatur erhitzt, die hoch genug war, um wägbare Mengen dieser Substanz zu verflüchtigen, wie durch die Gewichtskonstanz beim fortgesetzten Erhitzen im Gasstrom gezeigt worden ist.[1]

Mit Rücksicht auf diese Überlegungen schien es wahrscheinlich, dafs einige wenige unsichtbare Silbersulfatkrystalle in den Endröhren von der zum Reinigen benutzten Feder zurückgelassen waren, oder in diese Röhren vor dem Schmelzen durch den Schwefeltrioxydstrom hineingeführt wurden. Sobald der Chlorwasserstoffstrom zugelassen und die Endröhren erhitzt wurden, mufsten diese kleinen unsichtbaren Krystalle von Silbersulfat in Chlorid verwandelt werden und an die kühleren Teile des Rohres sublimieren, welches gewöhnlich auf Rotglut erhitzt war. Diese Erklärung stimmt überein mit dem häufigen Fehlen irgendeines bemerkenswerten Sublimats, besonders beim Versuch 15. Hier war die Röhre mit besonderer Sorgfalt gereinigt worden, um diesen Punkt zu prüfen.

Da das Sublimat in dem Rohr zur Wägung kam, welches vorher das Sulfat enthalten hatte, so konnte dadurch die Genauigkeit der Resultate nicht beeinflufst werden, selbst wenn seine Menge wägbar gewesen wäre. Nichtsdestoweniger mufste die Mutmafsung geprüft werden, dafs ein anderer Teil aus dem Rohr entkommen war. Zweifel über diesen Punkt wurden beseitigt durch die Analyse des Inhaltes des Kühlrohres, das die flüchtigen Produkte der Reaktion aufnahm. Die mittlere in diesem Rohr gefundene Silbermenge war geringer als 0.001 % der bei jedem Versuch angewandten Menge und eine geeignete kleine Korrektion liefs sich leicht anbringen.

Obwohl es nicht wahrscheinlich war, dafs ein 5 Minuten lang in Luft geschmolzenes Silberchlorid noch gelöste Salzsäure enthielt, wurde dieser Punkt doch geprüft. Bei Versuch 13 wog das Silberchlorid nach dem ersten Erhitzen in Chlorwasserstoff und 5 Minuten langem Schmelzen in Luft 4.74491 g. Nach dem zweiten Schmelzen in Chlorwasserstoff und schliefslich in Luft war das Gewicht 4.74489 g; nach weiterem Schmelzen (20 Minuten) im reinen Luftstrom war das Gewicht 4.74493 g. Diese geringen Gewichtsänderungen können nur Wägefehlern zugeschrieben werden. Das Ergebnis zeigt, dafs das Silberchlorid nach der gewöhnlichen Behandlung keinen gelösten

[1] Siehe die vorstehende Mitteilung; vgl. auch Richards und Wells, l. c. S. 60. — Baxter, *Proc. Amer. Acad.* **41** (1905), 83.

Chlorwasserstoff enthielt. Richards und Wells haben bereits gezeigt, dafs es keine wägbaren Luftmengen aufnimmt.[1]

In einem anderen Falle wurde die Aufsenseite des Rohres mit Wasser gewaschen, um sicherzustellen, dafs es während der langen Berührungsdauer mit der Flamme und der Säure nichts aufgenommen hat. Der Gewichtsverlust betrug nur 0.02 mg und ist wieder nicht gröfser als der mögliche Wägefehler.

Die Endergebnisse.

Nachdem die Ausführbarkeit des Versuchsplanes gesichert war und wir einige Übung durch drei vorläufige Versuche erlangt hatten, wurde eine Endversuchsreihe begonnen, deren Resültate im einzelnen unten mitgeteilt sind.

Probe A des Silbersulfats wurde bei den Versuchen 4 und 5, Probe B bei den übrigen verwendet. Bei 5 und 6 wurde der Chlorwasserstoff aus Ammoniumchlorid erzeugt, bei den anderen Versuchen aus konzentrierter Chlorwasserstoffsäure. Das korrigierte Gewicht des Silberchlorids erhielten wir durch Addieren der im Kondensationsrohr gefundenen Spur zu dem mittleren Gewicht nach dem Schmelzen in Chlorwasserstoff. Bei den Versuchen 4, 5 und 7 wurde die Korrektur für das Silberchlorid im Kondensrohr nicht direkt bestimmt, sondern der Mittelwert der anderen Bestimmungen (0.00004 g) hinzugefügt.

Bei den Versuchen 8 und 9 wurde das Auslafsrohr durch das Kriechen des Silberchlorids vollkommen verstopft. Hierdurch wurde es erforderlich, die feste Substanz zu schmelzen, während noch beträchtliche Mengen Silbersulfat vorhanden waren. Aus diesem Grunde geriet die Schwefelsäure ins Sieden und es wurde Material durch Herausschleudern aus dem Rohr verloren. Der erste dieser Versuche wurde verworfen, der zweite nicht beendigt. Alle anderen Bestimmungen sind vollständig in die Tabelle aufgenommen. Die Wägungen sind natürlich auf das Vakuum korrigiert.

(S. Tabelle, S. 94.)

Demnach liefern 100.000 Teile des farblosen Silbersulfats 91.933 Teile Silberchlorid mit einem verschwindend kleinen „wahrscheinlichen Fehler“. Wird das Gewicht der mifsfarbigen Sulfatproben bei der Berechnung benutzt, so ergibt sich der Wert 91.934,

[1] Richards und Wells, l. c. S. 60.

Quantitative Umwandlung von Silbersulfat in Silberchlorid.

Nr. des Versuchs	Gew. des farblosen Ag_2SO_4 im Vakuum in g	Gew. des gesamten AgCl im Vakuum in g	100.000 Teile Ag_2SO_4 liefern x Tle. AgCl; $x=$
4	5.21962	4.79859	91.934
5	5.27924	4.85830	91.932
6	5 08853	4.67810	91.934
7	5.36381	4.93118	91.934
10	5.16313	4.74668	91.934
11	5.08383	4.67374	91.933
12	5.13372	4.71946	91.931
13	5.16148	4.74490	91.929
14	*5.19919	4.77992	91.936
15	5.37436	4.94088	91.934
		Mittel:	91.933

der sicherlich das Maximum darstellt. Die Reduzierung der hauptsächlichsten Unsicherheit auf so enge Grenzen bedeutete die Lösung des Problems, soweit sie augenblicklich erforderlich war; es bleibt demnach nur noch die Erörterung der Ergebnisse übrig.

Beim Vergleich dieses Wertes mit dem von Stas am Silbersulfat erhaltenen, mag bemerkt werden, dafs Stas in Silbersulfat 69.203 % Silber fand. Da Richards und Wells im Silberchlorid $\frac{100.000}{132.867} \cdot 100 = 75.2632\,\%$ fanden, so ist es klar, dafs unser Wert $0.91933 \times 75.2632 = 69.192\,\%$ Silber im Sulfat bedeutet, was 0.11 % niedriger ist als der Stassche Wert. Hierdurch wird man zu dem Schlufs gezwungen, dafs Stas' Silbersulfat durch Wasserstoff nicht vollständig reduziert war, und dafs sein auf diese Weise erhaltenes Silber nicht reiner war als das bei den übrigen Untersuchungen. Die einzige Prüfung auf vollständige Reduktion war damals die Lösung des verbleibenden Metalles in Salpetersäure. Hierdurch konnte jedoch unzersetztes Sulfat nicht aufgefunden werden und ebensowenig Spuren von Sulfid.

Das Atomgewicht von Schwefel.

Die Interpretation der neuen Resultate ist sehr ähnlich der bereits in der vorstehenden Mitteilung über Stickstoff und Silber gegebenen. Hier wie dort sind zwei unbekannte Verhältnisse, von denen eines, nämlich das des Silbers zum Sauerstoff in beiden

Fällen vorkommt. Hier ist das andere unbekannte Verhältnis das von Schwefel zu Sauerstoff, während dort das andere unbekannte Verhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff vorhanden war.

Um eine vollständige Lösung der numerischen Beziehungen in diesen beiden Fällen zu erhalten, ist es deswegen offenbar erforderlich, eine andere Versuchsreihe zu benutzen, die ein Verhältnis wie Silber zu Schwefel oder Sauerstoff zu Schwefel oder Chlor zu Sauerstoff enthält. Derartige Verhältnisse sind jedoch augenblicklich mit der jetzt erforderlichen Genauigkeit nicht bekannt. Wegen der Tatsache, dafs das Verhältnis Silber zu Sauerstoff in beiden Fällen vorkommt, können durch ein einziges, geeignet gewähltes neues Resultat beide Fragen gleichzeitig gelöst werden. Natürlich sind aber mehrere neue Resultate mit verschiedenen Verbindungen, die einander bestätigen, sehr wünschenswert. Wie bereits im vorstehenden mitgeteilt ist, werden einige von diesen Bestimmungen bereits im Harvard-College ausgeführt, und es wird beabsichtigt, die Angelegenheit weiter an der Universität Berlin zu verfolgen.

Zurzeit ist es notwendig, die Interpretation der Ergebnisse in bedingter Form darzustellen, indem verschiedene mögliche Verhältnisse zwischen Sauerstoff und Silber angenommen, und dafür die entsprechenden Werte des Schwefels berechnet werden. In Zukunft, wenn die angenommene Beziehung durch Tatsachen ersetzt ist, kann eine geeignete Wahl zwischen den Möglichkeiten getroffen werden.

Wird Sauerstoff zu 16.000 angenommen, so gibt die folgende Tabelle die Atomgewichte, die den verschiedenen Atomgewichten des Silbers entsprechen.

Atomgewicht von Schwefel.

Für Ag = 107.930 und Cl = 35.473, S = **32.113.**
„ Ag = 107.890 „ Cl = 35.460, S = **32.078.**
„ Ag = 107.880 „ Cl = 35.457, S = **32.069.**

Der niedrigste Wert in diesem Falle wie auch beim Stickstoff ist derjenige, der durch die neueren Untersuchungen über die Dichten der Gase gestützt wird.

Zum Schlufs ist es uns ein Vergnügen, die freigebige Hilfe der Carnegie-Institution of Washington anzuerkennen, ohne welche die vorliegende Untersuchung nicht hätte ausgeführt werden können.

Zusammenfassung.

Die wichtigsten Resultate dieser Untersuchung können folgendermafsen zusammengefafst werden:

1. Eine Methode zur Darstellung von reinem Silbersulfat wurde angegeben.

2. Das spezifische Gewicht von Silbersulfat (nach dem Schmelzen) ergab sich zu 5.45.

3. Es wurden Anhaltspunkte dafür gewonnen, dafs STAS Silbersulfat in Wasserstoff nicht vollständig reduzieren konnte.

4. Silbersulfat wird von Silberchlorid aus Lösungen okkludiert, die überschüssige Schwefelsäure enthalten.

5. Es wurde bewiesen, dafs Silbersulfat durch Erhitzen im Strome von Chlorwasserstoffgas vollständig in Silberchlorid übergeführt werden kann.

6. 100.000 Teile Silbersulfat geben demnach 91.933 Teile Silberchlorid.

7. Das Atomgewicht des Schwefels, berechnet aus diesem Verhältnis, für Sauerstoff = 16.000, mit verschieden angenommenen Werten für Silber ist:

$$Ag = 107.93, \quad S = \mathbf{32.113}.$$
$$Ag = 107.89, \quad S = \mathbf{32.078}.$$
$$Ag = 107.88, \quad S = \mathbf{32.069}.$$

Chemical Laboratory of Harvard College.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Mai 1907.

Beitrag zur Konstitutionsfrage des Chromchloridpyridins.

Von

P. Pfeiffer.

Bekanntlich unterscheiden sich nach der Wernerschen Koordinationslehre die organischen und die anorganischen Halogenide namentlich in einem Punkte wesentlich voneinander. Erstere geben bei der Addition von Ammoniak und analogen Molekülen sofort Einlagerungsverbindungen (Ammoniumsalze) unter Ionisation der betreffenden Halogenatome, letztere hingegen addieren zunächst Ammoniak- resp. Aminmoleküle an das Metallatom ohne Funktionswechsel der negativen Reste und gehen erst dann durch weiteren Zutritt derartiger Moleküle in Einlagerungsverbindungen über, wenn sich eine bestimmte Zahl von Addenden an das Metallatom angelagert hat. Es sind also in bezug auf die Bildung von Molekülverbindungen die organischen Halogenide in Parallele zu stellen mit den „reinen Anlagerungsverbindungen" an die Metallhalogenide und nicht etwa mit den letzteren selbst. Hiernach erscheint es verständlich, dafs die Existenzfrage der reinen Anlagerungsverbindungen eine grofse Rolle bei der Diskussion anorganischer Konstitutionsprobleme spielt und dafs es von Wichtigkeit ist, für jedes einzelne Element derartige Verbindungen von möglichst einfacher Zusammensetzung aufzufinden und konstitutionell genau klarzulegen.

Beim Chrom nun sollten die diesbezüglichen Verbindungen der Formel $\left[Cr^{a_3}_{X_3}\right]$ entsprechen, indem sich für dieses Element auf Grund der Zusammensetzung und der Eigenschaften zahlreicher Derivate die Koordinationszahl 6 ergibt. Etwa 8 hierhergehörige Chromsalze sind bisher bekannt geworden. Ich erinnere zunächst an die von Werner[1] untersuchten beiden Trirhodanatokörper $\left[Cr^{(NH_3)_3}_{(SCN)_3}\right]$ und

[1] Werner und Richter, *Z. anorg. Chem.* 15 (1897), 243. — Werner und Halban, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 2668.

$\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(OH_2)\\(SCN)_3\end{matrix}\right]$, H_2O, ferner an das KOPPELsche[1] Alkoholadditionsprodukt $\left[Cr\begin{matrix}(C_2H_5OH)_3\\Cl_3\end{matrix}\right]$, welches wohl auch in diese Verbindungsgruppe gehört. Von mir selbst ist vor einiger Zeit die Thioharntoffverbindung $\left[Cr\begin{matrix}(SCN_2H_4)_3\\Cl_3\end{matrix}\right]$[2] beschrieben worden; aufserdem gelang es mir, die Chloride $\left[Cr\begin{matrix}Py_3\\Cl_3\end{matrix}\right]$[3]; $\left[Cr\begin{matrix}Py_2\\(OH_2)\\Cl_3\end{matrix}\right]$, H_2O;[4] $\left[Cr\begin{matrix}Py_2\\(OH_2)\\(OH)\\Cl_2\end{matrix}\right]$[5] und den Trihydroxokörper $\left[Cr\begin{matrix}Py_2\\(OH_2)\\(OH)_3\end{matrix}\right]$, $6\,H_2O$[5] darzustellen und zu charakterisieren.

Direkte Beweise für die Richtigkeit der angegebenen Konstitutionsformeln haben sich bisher nur bei drei dieser Verbindungen erbringen lassen. So fanden WERNER und RICHTER, dafs das Rhodanid $\left[Cr\begin{matrix}(NH_3)_2\\(OH_2)\\(SCN)_3\end{matrix}\right]$, H_2O keine Rhodanionenreaktionen in wässeriger Lösung gibt; ebenso konnte ich selbst zeigen, dafs die Chloride $\left[Cr\begin{matrix}Py_2\\(OH_2)\\Cl_3\end{matrix}\right]$, H_2O und $\left[Cr\begin{matrix}Py_2\\(OH_2)\\(OH)\\Cl_2\end{matrix}\right]$ primär nicht mit Silbernitrat reagieren. Da nun aber die beiden ersteren Körper einen anomalen Wassergehalt aufweisen und die letztere Verbindung ziemlich kompliziert zusammengesetzt ist, so erschien es mir von Interesse, auch für den einfachsten Repräsentanten der Verbindungsreihe, das Chromchloridpyridin $CrCl_3 + 3\,Py$, die Konstitutionsformel definitiv sicherzustellen.

Die Natur der Chloratome des Chromchloridpyridins auf dem gewöhnlichen Wege mit Silbernitrat zu bestimmen, ist in diesem Falle, wegen der Unlöslichkeit der Substanz in Wasser, nicht durchführbar. Besonders charakteristisch aber, und für die Konstitutionsfrage entscheidend ist das Verhalten des Chlorids gegen

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 461.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 36 (1903), 1926.
[3] *Z. anorg. Chem.* 24 (1900), 279.
[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 1879.
[5] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 39 (1906), 1864.

konzentrierte Salpetersäure. Das in Wasser völlig unlösliche Chromchloridpyridin löst sich nämlich leicht in konzentrierter Salpetersäure zu einer tiefgrünen Flüssigkeit auf. Aus dieser Lösung wird durch Zusatz von viel Wasser wieder unverändertes Chlorid in krystallisierter Form ausgefällt. Falls man die Lösung in konzentrierter Salpetersäure nicht zu lange stehen läfst, ist die Fällung geradezu quantitativ, auch dann, wenn man die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur durchführt. Dieser Versuch schliefst wohl vollständig die Möglichkeit aus, dafs in der Verbindung $CrCl_3 +$ 3 Py Chloratome Ionencharakter besitzen, etwa entsprechend der Konstitutionsformel $Cr\begin{cases}PyCl\\PyCl\\PyCl\end{cases}$; es müfste dann unbedingt die Salpetersäure, zum mindesten partiell, zersetzend einwirken. Berücksichtigt man nun noch, dafs das in Wasser unlösliche Chromchloridpyridin sich gut in den organischen Lösungsmitteln Pyridin, Chloroform, Glykol, Glycerin löst, ferner auch, namentlich in der Wärme, in Methylalkohol und Aceton löslich ist, so sieht man, dafs das ganze Verhalten des Chlorids völlig in Einklang steht mit der aus der Wernerschen Koordinationslehre abgeleiteten Formel: $\left[Cr^{Cl_3}_{Py_3}\right] =$ $\begin{matrix}Py\\Py\\Py\end{matrix}\!\!>Cr<\!\!\begin{matrix}Cl\\Cl\\Cl\end{matrix}$; es ist als Trichlorotripyridinchrom zu bezeichnen und eines der einfachsten Beispiele „reiner Anlagerungsverbindungen".

Im Anschlufs hieran sei noch auf eine bequeme Gewinnungsweise des Chromchloridpyridins aus grünem Chromchloridhydrat hingewiesen. Löst man letzteres in Pyridin und fällt dann die entstandene grüne Lösung mit Wasser, so erhält man ein grünes Pulver, welches im wesentlichen ein Gemenge zweier Substanzen ist, des graugrünen Dihydroxodiaquodipyridinchromchlorids $[CrPy_2(OH_2)_2(OH)_2]Cl$ und des grünen Trichlorotripyridinchroms $[CrPy_3Cl_3]$. Behandelt man das Gemisch mit Salzsäure, so geht, wie schon früher auseinandergesetzt worden ist,[1] das erstere Salz durch Addition von HCl als Tetraquodipyridinchromchlorid $[CrPy_2(OH_2)_4]Cl_3$ mit tiefroter Farbe in Lösung, während der Tripyridinkörper als unlösliches Pulver zurückbleibt. Zur Reinigung des Rohproduktes verwendet man zweckmäfsig das weiter oben betonte Verhalten des Chromchloridpyridins gegen konzentrierte Salpetersäure. Man löst es in konzentrierter

[1] *Z. anorg. Chem.* 31 (1902), 416.

Salpetersäure auf und giefst die filtrierte Lösung in Wasser; dann krystallisiert man das ausgefällte Produkt noch aus Pyridin um. Man erhält so tiefgrüne, glänzende Blättchen von dem Aussehen und Verhalten des aus violettem Chromchlorid gewonnenen Körpers.

Analysendaten.

1. Analyse des aus grünem Chromchloridhydrat nach den obigen Angaben gewonnenen Salzes (umkrystallisiert aus Pyridin).

0.0981 g Substanz gaben 0.0192 g Cr_2O_3
0.0944 g „ „ 0.1026 g AgCl

Ber.:	13.17 % Cr	26.87 % Cl
Gef.:	13.40 % „	26.67 % „

Cr : Cl = 1 : 2.97.

2. Analyse des aus der Lösung in konzentrierter HNO_3 mit H_2O gefällten Chlorids. Zweckmäfsig giefst man die HNO_3-Lösung in viel Wasser. Während das aus Pyridin krystallisierte Chlorid dunkelgrüne, glänzende Blättchen darstellt, besteht das Fällungsprodukt aus viel kleineren, glitzernden, hellgrünen Blättchen; beim Verreiben wird auch das dunkelgrüne Salz hellgrün. Aus 0.7 g Chlorid werden 0.7 g Fällungsprodukt erhalten.[1]

Vor der Analyse wurde die Substanz über P_2O_5 getrocknet; es trat ein Gewichtsverlust von ca. 0.8 % ein.

0.1070 g Substanz gaben 0.0204 g Cr_2O_3
0.1347 g „ „ 0.1443 g AgCl
0.0927 g „ „ 9.1 ccm N (20°, 722 mm)
0.1023 g „ „ 10.1 ccm N (20°, 722 mm)
0.2726 g „ „ 26.4 „ N (20°, 728 mm)

Ber.:	13.17 % Cr	26.87 % Cl	10.62 % N
Gef.:	13.05 % „	26.49 % „	10.81; 10.95; 1081 % N.

[1] Läfst man die Lösung in konz. NHO_3 einige Zeit stehen, so tritt eine Änderung in der grünen Farbennuance der Lösung ein und es bildet sich dann mit H_2O keine Fällung mehr.

Zürich, Chem. Universitätslaboratorium, Juni 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 1907.



Fig. 1.
10,3 Atomproz. Mn -- 89,7 Atomproz. Sb.
180fache Vergröß., geätzt mit $FeCl_3$ Lösung.

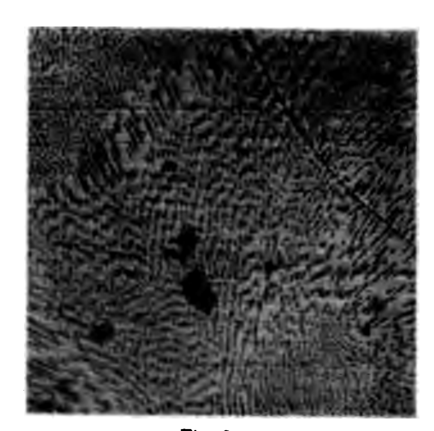


Fig. 2.
17,8 Atomproz. Mn -- 82,2 Atomproz. Sb.
180fache Vergröß., geätzt mit $FeCl_3$ Lösung.

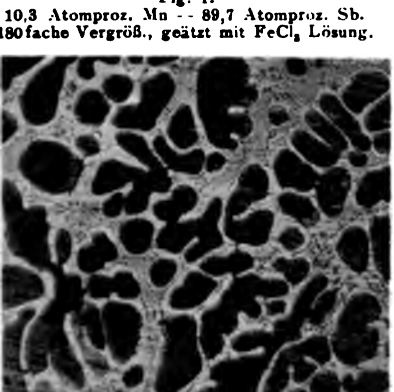


Fig. 3.
35,3 Atomproz. Mn — 64,7 Atomproz. Sb.
70fache Vergröß., geätzt mit $FeCl_3$ Lösung.



Fig. 4.
60,3 Atomproz. Mn — 39,7 Atomproz. Sb.
70fache Vergröß., geätzt mit $FeCl_3$ Lösung.

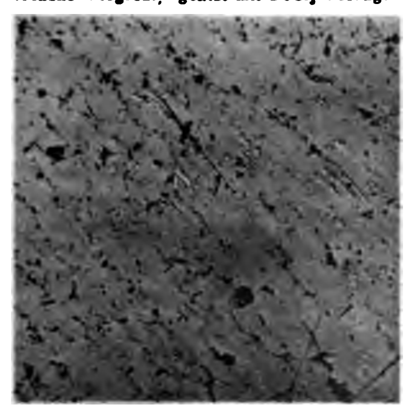


Fig. 5.
66,9 Atomproz. Mn — 33,1 Atomproz. Sb.
70fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3.

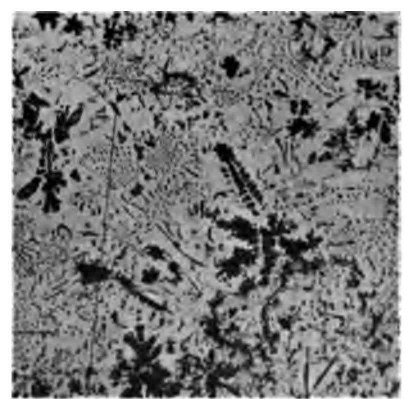


Fig. 6.
74,1 Atomproz. Mn — 25,9 Atomproz. Sb.
70fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3.

Williams.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).



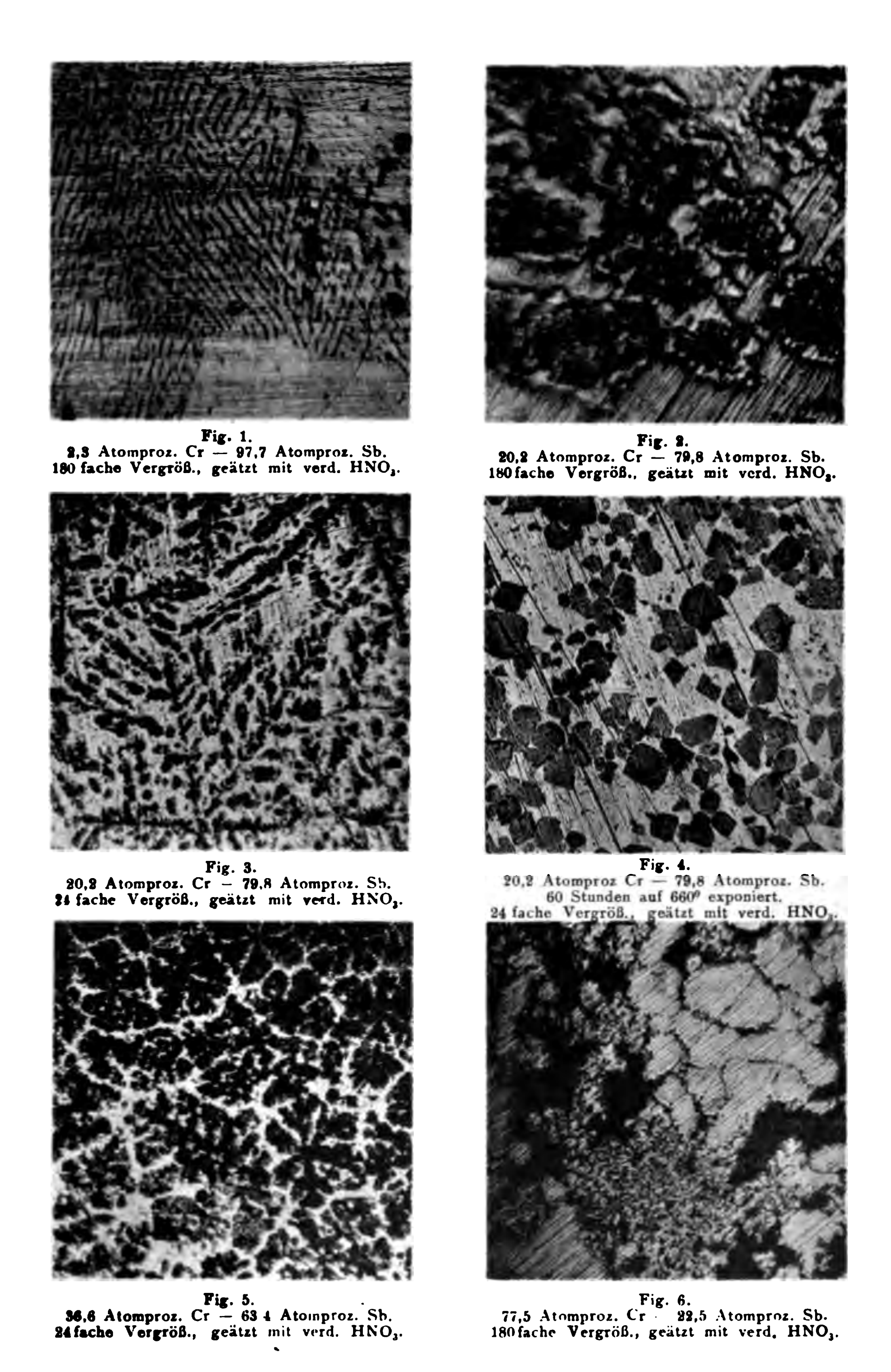


Fig. 1.
2,3 Atomproz. Cr — 97,7 Atomproz. Sb.
180 fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3.

Fig. 2.
20,2 Atomproz. Cr — 79,8 Atomproz. Sb.
180 fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3.

Fig. 3.
20,2 Atomproz. Cr — 79,8 Atomproz. Sb.
24 fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3.

Fig. 4.
20,2 Atomproz. Cr — 79,8 Atomproz. Sb.
60 Stunden auf 660° exponiert.
24 fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3.

Fig. 5.
36,6 Atomproz. Cr — 63,4 Atomproz. Sb.
24 fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3.

Fig. 6.
77,5 Atomproz. Cr — 22,5 Atomproz. Sb.
180 fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3.

Williams.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).



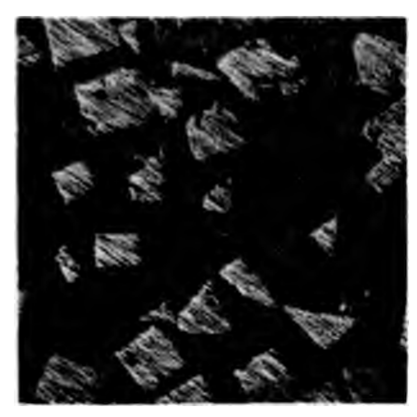


Fig. 1.
14,9 Atomproz. Sb — 85,1 Atomproz. Sn.
70fache Vergröß., geätzt mit verd. HCl.

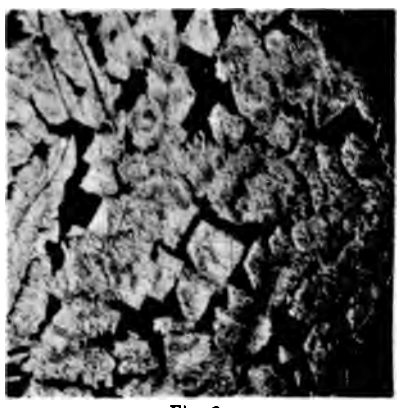


Fig. 2.
39,8 Atomproz. Sb — 60,2 Atomproz. Sn.
24 fache Vergröß., geätzt mit alkoholischer $FeCl_3$ Lösung.



Fig. 3.
49,8 Atomproz. Sb — 50,2 Atomproz. Sn.
24fache Vergröß., geätzt mit alkoholischer $FeCl_3$ Lösung.

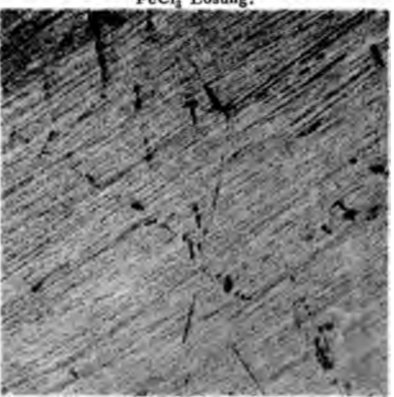


Fig. 4.
49,8 Atomproz. Sb — 50,2 Atomproz. Sn.
36 Stunden auf 400° exponiert. 24fache Vergr., geätzt mit alkoholischer $FeCl_3$ Lösung.

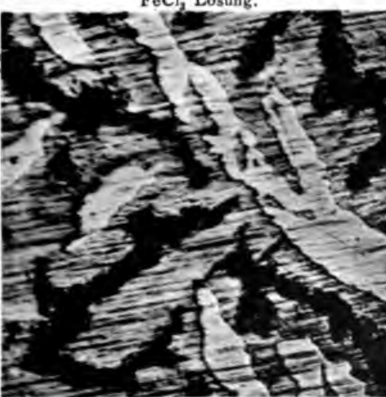


Fig. 5.
59,8 Atomproz. Sb — 40,2 Atomproz. Sn.
70fache Vergröß., geätzt mit alkoholischer $FeCl_3$ Lösung.



Fig. 6.
59,8 Atomproz. Sb — 40,2 Atomproz. Sn.
36 Stunden auf 400° exponiert. 24fache Vergr., geätzt mit alkoholischer $FeCl_3$ Lösung.

Williams.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Lei

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).



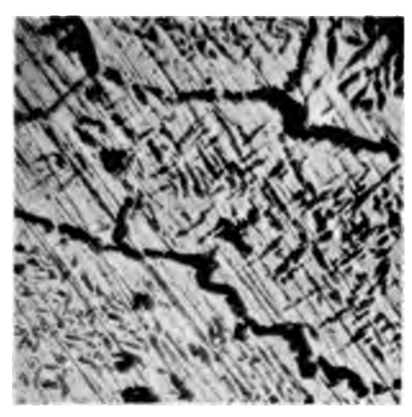


Fig. 1.
Mangan. 180fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3.

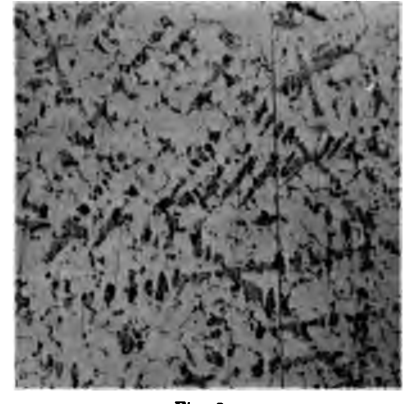


Fig. 2.
83,5 Atomproz. Mn — 16,5 Atomproz. Sn. 70fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3.

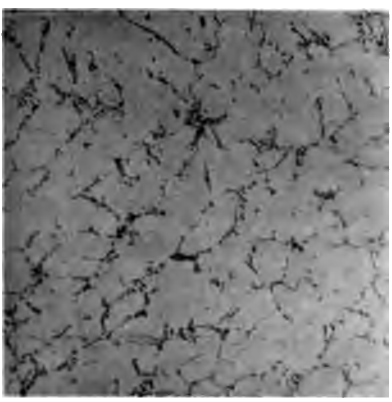


Fig. 3.
80,1 Atomproz. Mn — 19,9 Atomproz. Sn. 70fache Vergröß., geätzt mit verd. HNO_3.



Fig. 4.
68,4 Atomproz. Mn — 31,6 Atomproz. Sn. 70fache Vergröß., geätzt mit $FeCl_3$ Lösung.

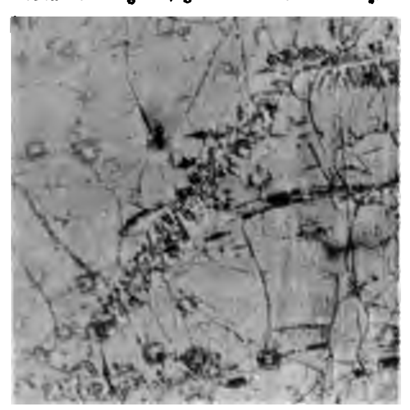


Fig. 5.
68,4 Atomproz. Mn — 31,6 Atomproz. Sn. 24 Stunden auf 850° exponiert. 70fache Vergröß., geätzt mit $FeCl_3$ Lösung.



Fig. 6.
50,4 Atomproz. Mn — 49,6 Atomproz. Sn. 80 Stunden auf 530° exponiert. 70fache Vergröß., geätzt mit HNO_3 Dampf.

illiams.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).



Über Entstehung und Veränderung von wasserhaltigem Glase.

Von

F. Mylius und E. Groschuff.

Mitteilung aus der Physik.-Techn. Reichsanstalt.

Mit 8 Figuren im Text.

Der Kieselerde kommt mehr als vielen anderen Stoffen die Fähigkeit zu, mit fremden Substanzen innige Mischungen einzugehen, ohne dafs es zur Bildung von Krystallen kommt. Sind diese Mischungen dicht, homogen und spröde, so kann man sie als Glas bezeichnen. Auch die gewöhnlichen Glasarten sind keine gesättigten Mischungen, sondern haben die Fähigkeit, sich mit mannigfach verschiedenen Stoffen zu vereinigen.

Zu den Substanzen, welche Silicatgläser in sich aufzunehmen vermögen, gehört auch das Wasser.

Die Eigenschaft des Glases, Wasser aus der Luft anzuziehen, ist früher oft Gegenstand physikalischer Untersuchungen gewesen; auf das chemische Gebiet ist diese Frage besonders von Warburg und Ihmori[1] geleitet worden, welche als Grund für die hygroskopische Eigenschaft des Glases die Bildung von freiem Alkali erkannten. Hier tritt eine Begrenzung der Wasseraufnahme deutlich zutage.

Ein Teil des niedergeschlagenen Wassers wird vom Glase absorbiert (die permanente Wasserhaut); ein anderer Teil, scharf getrennt von dem ersten (die temporäre Wasserhaut), führt zu einer Lösung alkalischer Glasbestandteile.

Wie diese Erscheinungen als Fehlerquellen bei der Benutzung von Glasgeräten wirken, und wie sie zu vermeiden sind, ist eingehend von F. Kohlrausch[2] mit Hilfe des elektrischen Leitvermögens festgestellt worden.

---

[1] Warburg und Ihmori, *Wiedem. Ann.* 27 (1885), 481.

[2] F. Kohlrausch, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 3560 u. 26, 2998; *Wiedem. Ann.* 44, 577.

Dafs Wasser in die Substanz des Glases eindringen kann, ohne Entglasung herbeizuführen, ist für den Wasserdampf besonders von BUNSEN,[1] für flüssiges Wasser von SCHOTT[2] ausführlich beobachtet worden; VOGEL und REISHAUER[3] haben die Entstehung wasserhaltigen Glases bei der Verwitterung, und BARUS[4] bei höherer Temperatur studiert. Neben anderen Chemikern haben auch MYLIUS und FOERSTER[5] Beiträge zur Kenntnis des Gegenstandes geliefert.

Die oft erörterte Frage, ob das vom Glase aufgenommene Wasser physikalisch oder chemisch gebunden sei, möchten wir nicht berühren. Bis es gelingt, im wasserhaltigen Glase bestimmte Massenkomplexe zu kennzeichnen, glauben wir uns auf den Standpunkt von VAN BEMMELEN[6] stellen zu dürfen, welcher ähnliche kompakte Mischungen von amorphen Substanzen mit Wasser als Absorptionsverbindungen bezeichnet, ohne Rücksicht auf ihre stöchiometrische Zusammensetzung und ihre molekulare Struktur.

Eine erschöpfende Beantwortung der Frage nach dem Sättigungsvermögen verschiedener Glasarten für das Wasser bietet die gröfsten Schwierigkeiten und ist hier nicht beabsichtigt; wir möchten uns hier auf die Mitteilung weniger Beobachtungen über Entstehung und Veränderung von wasserhaltigem Glasmaterial beschränken.

Eine ausführlichere Beschreibung dieser Beobachtungen schien uns aber geboten mit Rücksicht auf die mannigfach hervortretende technische Wichtigkeit des Gegenstandes.

Für den Angriff wässeriger Säuren auf Glas fand F. FOERSTER[7] die folgenden Tatsachen:

1. Der Angriff des Glases durch wässerige Säurelösungen ist nicht wesentlich abhängig von der Art und von der Konzentration der Säure.

2. Der Angriff wässeriger Säuren erfolgt nur durch das in ihnen enthaltene Wasser.

3. Die Mitwirkung der gelösten Säuren besteht nur darin, das in die Lösung übergehende Alkali zu neutralisieren.

---

[1] BUNSEN, *Wiedem. Ann.* **24**, 321; **29** (1886), 161.

[2] O. SCHOTT, *Zeitschr. f. Instrumentenk.* **9**, 86.

[3] VOGEL und REISHAUER, *Dingl. Polyt. Journ.* **152**, 181.

[4] BARUS, *Science* (N. S.) **6** (1897), 552.

[5] MYLIUS und FOERSTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22** I (1889), 1092. — FOERSTER, *Zeitschr. analyt. Chem.* **33**, 322.

[6] v. BEMMELEN, Die Absorption I—III, *Z. anorg. Chem.* **13**, 231; **18**, 14 und 98, (1897 u. 1898).

[7] FOERSTER, *Zeitschr. analyt. Chem.* **33**, 299.

4. Wässerige Säurelösungen greifen Glas schwächer an als reines Wasser.

Mit diesen Tatsachen stimmt die Erfahrung überein, dafs Glasflaschen, welche saure Reagenzien enthalten, dadurch im Laufe der Zeit nicht merklich verändert werden.

Andererseits sind wir durch den kürzlich verstorbenen Direktor der Akkumulatoren Aktien Gesellschaft, Herrn Dr. LIEBENOW, darauf aufmerksam gemacht worden, dafs die Glasröhren, welche innerhalb der verdünnten Schwefelsäure zur Trennung der Bleiplatten in elektrischen Akkumulatoren dienen, mit der Zeit brüchig und unbrauchbar werden. Die Verfolgung der Erscheinung hat zu dieser Mitteilung Veranlassung gegeben.

Mangelhaftes Glas I.

Derartige Glasröhren, welche einer 15 Jahre lang in der Reichsanstalt benutzten Akkumulatorenbatterie entnommen und mit Wasser gut abgespült waren, zeigten eine Erscheinung, welche bereits vor langer Zeit von SPLITTGERBER, von VOGEL und REISCHAUER, ferner von R. WEBER, von SCHOTT und anderen, und später auch von MYLIUS und FOERSTER beobachtet worden ist. Das Glasrohr erscheint dem Auge zunächst unverändert, es ist durchsichtig und glänzend.

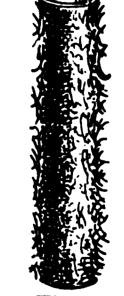


Fig. 1. Abblättern des Glases.

Eine leichte Erwärmung des Rohres bewirkt aber, dafs dünne Oberflächenschuppen sich vom Glase loslösen und, sich krümmend, borstenartig hervortreten. Nicht immer tritt die Veränderung so stark auf wie Fig. 1 zur Anschauung bringt.

Dieses „Abblättern" des Glases findet man häufig bei Gegenständen, welche einem starken Verwitterungseinflufs ausgesetzt waren; wo es auftritt, ist es aber stets ein Zeichen für die mangelhafte Beschaffenheit der ursprünglichen Glasmasse. Bei besseren Glassorten werden ähnliche Erscheinungen nicht durch Verwitterung, wohl aber durch Einwirkung von heifsem Wasser hervorgerufen. Bei den zahlreichen Versuchen, welche FOERSTER[1] nach dieser Richtung oberhalb 100° angestellt hatte, erwiesen sich nur wenige Glasarten einer derartigen Korrosion unzugänglich.

---

[1] F. FOERSTER, *Zeitschr. analyt. Chem.* **33** (1894), 322.

Dafs zu den Medien, welche eine Wasseraufnahme durch das Glas vermitteln auch wässerige Säuren gehören, kann nicht auffallen und ist auch bereits von FOERSTER eingehend begründet worden.

In jedem Fall ist also das Abblättern eine Folge des Austrittes von Wasser aus der veränderten Glassubstanz.

Das wasserhaltige Glas bildet sich bei der Verwitterung um so leichter, je hygroskopischer das Glas ist und je mehr alkalische Bestandteile es enthält; SCHOTT zeigte, dafs namentlich ein hoher Gehalt an Kali hier wirksam ist.

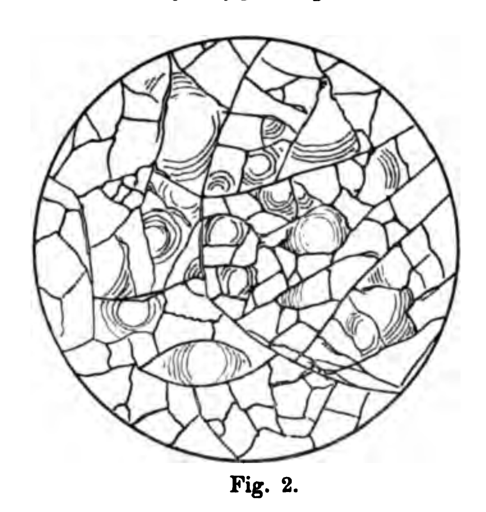


Fig. 2.

An den wasserhaltigen aber lufttrockenen Röhren sind uns neben dem bekannten Abblättern fremdartige Entglasungserscheinungen aufgefallen, deren Aufklärung uns wünschenswert erschien. Zu diesem Zweck haben wir die folgenden Versuche damit angestellt:

1. Ein mehrere Tage in konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrtes Rohr wurde bald rauh und zeigte zahlreiche Oberflächensprünge.

2. Ein Rohr wurde einen Tag lang dem Vakuum einer Quecksilberluftpumpe ausgesetzt. Das Mikroskop liefs aufser vielfachen Spüngen deutliche Interferenzstreifen erkennen, welche andeuten, dafs zahlreiche Felder der Oberflächenschicht im Begriff sind, sich von der Glasmasse loszulösen. Der durch den Austritt von Wasser bedingte Gewichtsverlust betrug bei diesem Versuch 5 mg auf eine Oberfläche von 60 qcm.

3. Das dem Versuch 2 ausgesetzte Rohr wurde einen Tag bei Zimmertemperatur über Wasser, also an feuchter Luft, aufbewahrt; es nahm dabei wieder 5 mg an Gewicht zu; die Sprünge waren völlig verheilt, die Interferenzstreifen verschwunden. Unter dem Einflufs der Wasseraufnahme war eine Quellung und eine Neubefestigung der abgerissenen Glasteilchen eingetreten. Das Rohr hielt sich an der Luft dauernd im reparierten Zustande und war äufserlich von einem frischen Glasrohr nicht zu unterscheiden. Wurde der Trockenprozefs im

Vakuum bis zur Abblätterung der Glasschuppen fortgesetzt, so fand naturgemäfs bei der abermaligen Wasseraufnahme keine vollkommene Heilung der Wunden mehr statt.

4. Einzelne der Röhren wurden in einem heizbaren Platinrohr bei Atmosphärendruck je eine Stunde lang immer höheren Temperaturen ausgesetzt. Es ergab sich:

Tabelle 1.

Dauer d. Erwärmung in Stdn.	Rohr A Temp. je 1 Stunde	Rohr A Gewichtsverlust in g	Rohr A Gewichtsverlust °/₀ d. wasserhaltigen Schicht	Rohr B Temp. je 1 Stunde	Rohr B Gewichtsverlust in g	Rohr B Gewichtsverlust °/₀ d. wasserhaltigen Schicht
1	100°	0.0040	1.55	100°	0.0030	1.51
2	122	64	2.49	150	70	3.53
3	132	76	2.96	178	80	4.03
4	145	84	3.26	210	86	4.33
5	181	0.0100	3.89	380	0.0105	5.29
6	295	124	4.82	500	0.0110	5.54
7	400	132	5.13			
8	500	0.0139	5.36			

Die Abmessungen der ursprünglichen Röhren und der veränderten Rinde (Aufsen- und Innenschicht) sind aus der folgenden Zusammenstellung zu ersehen.

	Rohr A	Rohr B
Länge	137 mm	135 mm
Äufserer Durchmesser	8.2 mm	8.7 mm
Wandstärke	0.7 mm	0.7 mm
Gesamtgewicht	5.912 g	6.4408 g
Gesamtoberfläche	64.6 qcm	68.2 qcm
Gewicht der wasserhaltigen Schicht .	0.2571 g	0.1985 g
Dicke der wasserhaltigen Schicht . .	ca. 0.015 mm	0.015 mm

In der Tabelle 1 ist der Gewichtsverlust prozentisch auf die veränderte wasserhaltige Glassubstanz bezogen worden; dazu mufste man das Gewicht der vom Wasser durchdrungenen Schicht kennen; dasselbe läfst sich direkt nicht bestimmen, wohl aber ist die Isolierung und Wägung im wasserfreien Zustande möglich.

Wenn man den maximalen Wasserverlust des Glasrohres zum Gewicht der an ihm haftenden, durch Glühen veränderten Schicht addiert, erhält man das Gewicht dieser Schicht im hydratischen

Zustande. Die obenerwähnten Trocknungsversuche haben Gewichtsverluste bis zu 5.5 % der hydratischen Schicht ergeben; das Verhalten der Röhren *A* und *B* hat fast zu den gleichen Werten geführt.

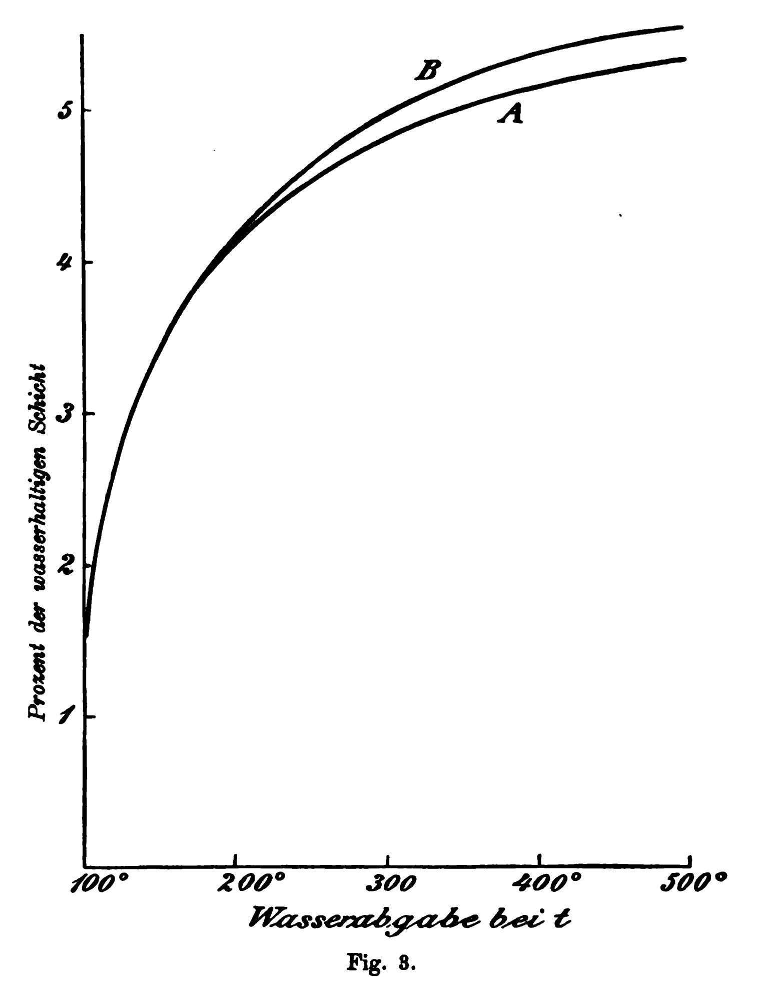


Fig. 3.

In ein Koordinatensystem eingefügt liefern diese Werte die in Fig. 3 verzeichneten Kurven für die Wasserabgabe bei verschiedenen Temperaturen während je 1 Stunde.

Die Versuche ergeben:

a) die Wasserabgabe erfolgt nicht sprungweise sondern kontinuierlich;

b) die Wasserabgabe ist am gröfsten etwas oberhalb 100°;

c) es bedarf einer Temperatur von über 500°, um das Wasser ganz aus der Glassubstanz zu entfernen.

Diese Erfahrungen sind ganz in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von BUNSEN[1] über die Absorption von Wasserdampf durch die Glassubstanz; dabei ist aber zu bemerken, dafs bei seinen Versuchen das hydrolytisch gebildete Alkali mit dem Glase als Carbonat vereinigt blieb, während es in unserem Falle durch Auflösen in der Säure entfernt worden war.

5. Bei dem allmählichen Erwärmen der Röhren auf 500° hatte ein starkes Abblättern der äufseren Schicht stattgefunden, jedoch keine eigentliche Entglasung. Die abgelösten Lamellen waren von verschiedener Gestalt, bis zu 4 mm lang, 0.01—0.2 mm dick und völlig durchsichtig. Auch die mikroskopische Betrachtung ergab kein Anzeichen von Trübung oder Krystallisation; die Substanz hatte vielmehr bei der Abgabe des Wassers ihre glasartige Natur vollkommen bewahrt.


Fig. 4.

Nach dem Ausfall der Versuche 1—5 sollte man erwarten, dafs die Röhren auch bei dem Erhitzen über einem Bunsenbrenner ausschliefslich die bekannte Erscheinung des Abblätterns zeigen würden; dies ist jedoch nicht der Fall; vielmehr entsteht an der erhitzten Stelle des Rohres ein scharf abgegrenzter weifser Fleck, welcher sich konzentrisch in dem Mafse vergröfsert, als die Erwärmung fortschreitet. Wenn man das Glasrohr über der Flamme dreht, erhält man einen weifsen Ring, wie Figur 4 darstellt.

Die entglaste Stelle ist gewöhnlich umgeben mit einem Hof rauhen oder abblätternden Glases.

Allmähliches Erwärmen hat also zum Abblättern, rasches Erhitzen zum Entglasen geführt; die folgenden Versuche geben darüber näheren Aufschlufs.

6. Einzelne der wasserhaltigen Röhren wurden auf etwa 100° angewärmt; darauf tauchte man sie rasch in ein Bad von geschmolzenem Salpeter von verschiedenen Temperaturen.

In jedem Falle trat hierbei ein zischendes Geräusch und eine stürmische Entwickelung von Wasserdampf auf; häufig sprang das Rohr dabei in Stücke. Unterhalb 400° führte der Wasseraustritt ausschliefslich die Erscheinung des Abblätterns herbei.

[1] BUNSEN, *Wiedem. Ann.* **24** (1885), 321.

Hatte dagegen das Salpeterbad eine Temperatur oberhalb 400°, so war der Übergang in eine porzellanartige Masse bemerkbar. Und zwar schwankten die Temperaturen, bei welchen die ersten Anfänge davon sichtbar wurden, bei verschiedenen Röhren zwischen 400° und 460°.

Die weifse Trübung ergriff dabei nicht gleichmäfsig den ganzen Umfang des Rohres, sondern sie zeigte sich streifenweise, die bei der Herstellung des Glasrohres entstandene Inhomogenität deulich markierend, insofern mehr oder weniger breite Längsstreifen zunächst durchsichtig blieben und dazwischen die weifsen entglasten Streifen erkennen liefsen.

7. Ein Glasrohr wurde 3 Stunden lang bis auf 170° erwärmt; die weifse Trübung trat darauf bei plötzlichem stärkerem Erhitzen noch ein; ein anderes Rohr wurde während 3 Stunden allmählich bis auf 400° erwärmt; plötzliches Erhitzen hatte dann keine sichtbare Wirkung mehr zur Folge.

8. Bei dem plötzlichen Weifswerden des Glases wird die Absonderung hervortretender Schuppen vermieden, die Oberfläche erscheint bei schwacher Vergröfserung nur runzelig.

Die mikroskopische Betrachtung der weifsen Teile ergibt keine Art von Krystallen. Vielmehr erkennt man an passenden Objekten, dafs die ganze Masse von kleinen Blasen durchsetzt ist. Die Glasmasse ist demnach durch den raschen Wasseraustritt zu einem Schaum geworden im Gegensatz zu den unter 4. aufgeführten Versuchen, bei welchen die Blasenbildung durch allmähliches Erwärmen vermieden war. Während hier der Wasserdampf nur eine geringe Spannkraft entwickelte, erzeugte er bei dem raschen Erhitzen auf 400° einen beträchtlichen Druck, welcher genügte, die schon etwas plastische Substanz schaumig aufzutreiben. Die Blasen lassen sich am besten an solchen Stücken erkennen, welche bei dem Beginn der Schaumbildung aus dem Salpeterbade entfernt werden. Figg. 5 und 6 zeigen derartige Objekte.

Die Blasen sind um so gröfser, je langsamer sie in der Glasmasse entstanden waren, und es ist ersichtlich, dafs sie bei ihrer Vergröfserung an den vorhandenen Sprüngen häufig einen Ausweg finden.

Wo die Entglasung schnell vor sich gegangen ist, sind die Glasblasen sehr klein und erscheinen bei starker Vergröfserung in traubenähnlicher Anordnung.

Eine solche Schaumbildung ist, soweit wir wissen, an ver-

witterten oder mäſsig ausgelaugten Glasgeräten kaum noch beobachtet worden; wohl aber hat Barus[1] die Schaumbildung hervorgerufen an Glasmaterial, welches er bei 200° der Zersetzung durch Wasserdampf ausgesetzt hatte; Barus erinnert bei der Beschreibung seiner Versuche an die Entstehung des natürlichen Bimsteins.

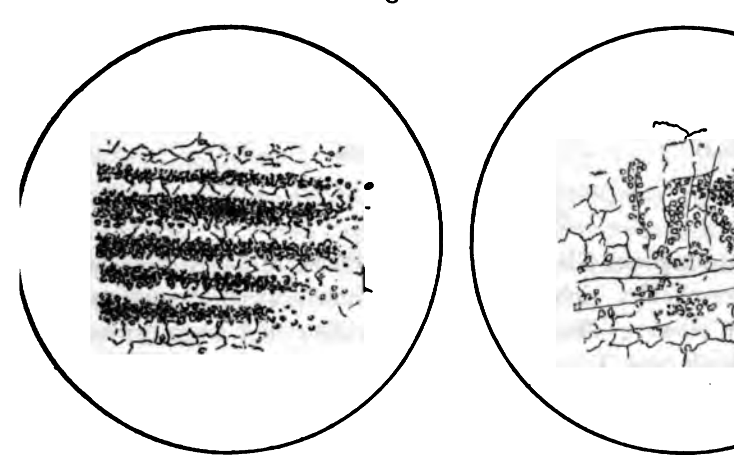


Fig. 5. Rohr I. Streifige Schaumbildung bei 400°.

Fig. 6. Rohr I. Anfänge der Schaumbildung bei 400°.

9. Bei den vorliegenden Glasröhren kann man die veränderte Oberflächenschicht nach dem Erhitzen scharf von dem unveränderten Glaskern unterscheiden. Die weiſse Rinde läſst sich mit dem Messer gut abschaben; der Glaskern erscheint dann ziemlich glatt; einzelne stehenbleibende Schaumwände sind bei Vergröſserung leicht erkennbar; gröbere Poren, welche ins Innere dringen, sind nicht zu bemerken. Zwar ist anzunehmen, daſs die Wirkung des Wassers auch die äuſsersten Teile des „Glaskerns" schon ein wenig angegriffen hat, aber im ganzen wird man diesem ohne merklichen Fehler noch die Zusammensetzung der ursprünglichen Glasmasse zuschreiben dürfen.

10. Während die Hauptmasse des Rohres bei 500° schon deutlich deformiert wird und also ein leicht schmelzbares Glas darstellt, gibt die auf dieselbe Temperatur erhitzte Auſsenschicht bei dem Glühen zwar noch gegen 0.2 % Wasser ab und sintert dabei ein wenig zusammen, ist aber erst bei stärkerer Glühhitze schmelzbar. Über die chemische Verschiedenheit der veränderten

[1] Barus, l. c.

lufttrockenen Schicht vom ursprünglichen Glase gibt die nachstehende Analyse Aufschlufs.

	Glaskern	Glasrinde
SiO_2	70.3 %	71.7 %
SO_3	0.4	0.4
$Al_2(Fe_2)O_4$	0.6	0.6
MnO	0.05	0.05
MgO	0.1	0.1
CaO	6.4	6.7
Na_2O	12.0	10.9
K_2O	10.3	3.9
H_2O	—	5.8
	100.15 %	100.15 %

Die ursprüngliche Glassubstanz (der Glaskern) der vorliegenden Röhren unterscheidet sich von einem rationell zusammengesetzten Glase durch einen grofsen Gehalt an Alkalien und einen geringen Gehalt an Kalk und Tonerde. Hierdurch ist einerseits die Leichtschmelzbarkeit, andererseits die geringe chemische Widerstandsfähigkeit bedingt. Vergleicht man damit die Zusammensetzung der veränderten Rinde, so findet man, dafs die Substanz, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kieselsäure (SiO_2), 11.1 Teile Alkali verloren und dagegen 8.1 Teile Wasser aufgenommen hat; und zwar ist es das Kali, welches vorzugsweise aus dem Glase herausgewandert ist.

Der Substitution des Alkalis durch Wasser im einfachen Äquivalentverhältnis (H_2O für $M_2{}^IO$) würde eine Wasseraufnahme von 1.55 der Glassubstanz genügt haben; tatsächlich betrug sie 5.8 %, also beinahe viermal soviel.

Man kann die Auffassung haben, dafs das eintretende Wasser zu einer Auflockerung des molekularen Verbandes benutzt worden ist, darf sich aber nicht vorstellen, dafs ausschliefslich ein bevorzugter Bestandteil des Glases, etwa die Kieselsäure, davon betroffen wurde.

Der analytische Befund ergibt, dafs das Glas bei der dauernder Wirkung verdünnter Schwefelsäure keineswegs, wie man wohl hätte glauben können, mit einer Schicht von Kieselsäure überzogen worden ist; die wasserhaltige Oberflächenschicht enthält vielmehr noch alle Bestandteile des Glases; immerhin hat aber eine wesentliche Verbesserung der Substanz stattgefunden, insofern das veränderte Glas, abgesehen von seinem Wassergehalt, sich seiner Zusammensetzung nach einem brauchbaren Glas nähert. Der auf die ganze Masse verteilte Wassergehalt bewirkt freilich,

dafs die Glasschicht für das Lösungsmittel (Wasser) durchdringlich bleibt; die Extraktion von Alkali kann ihren Fortgang nehmen, und die veränderte Schicht bietet dem Glaskern keinen dauernden Schutz gegen das Fortschreiten der hydrolytischen Zersetzung. Jedoch ist immerhin festzustellen, dafs die Glasröhren, welche zu chemischen Zwecken kaum tauglich sein würden, ihren mechanischen Zweck in den Akkumulatoren 15 Jahre lang ohne Störung erfüllt haben.

Mangelhaftes Glas II.

Einige uns von Herrn Liebenow zur Verfügung gestellte Röhren, welche nur 3 Jahre lang mit verdünnter Schwefelsäure in den Akkumulatoren in Berührung gewesen waren, hatten auch dem mechanischen Zweck nicht mehr genügt und waren in Stücke zerfallen; sie zeigten einige der obenbeschriebenen Erscheinungen in besonders hohem Grade.

Die Röhren schienen nach dem Abspülen mit Wasser anfangs unverändert; an der Luft liegend erhielten sie aber zahlreiche Oberflächenrisse, bei welchen die Längs- und Querrichtung augenscheinlich bevorzugt war entsprechend der vergröfserten Ansicht Fig. 7. Die dadurch entstandenen häufig rechtwinkeligen Felder, in der Gröfse von 0.1 bis zu mehreren Quadratmillimetern schwankend, zeigten nach Jahresfrist bei mikroskopischer Betrachtung nach den Rändern zu mehrfach die bunten Farben dünner Blättchen und gaben dem Rohr ein glitzerndes Aussehen.

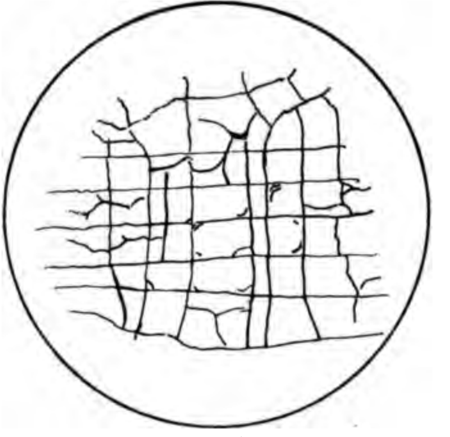


Fig. 7. Rohr II. Oberflächensprünge.

Bei dem Erwärmen auf 100° und dann weiter auf 200 und 300° trat eine allmählich zunehmende Trübung ein, indem sich in den durchsichtigen Feldern die Sprünge unregelmäfsig vermehrten. Aber auch bei allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 500° war keine andere Erscheinung bemerkbar; das Netzwerk der Oberflächensprünge wurde immer enger, aber die Felder blieben durchsichtig, und von einer eigentlichen Entglasung konnte keine Rede

sein; hier und da war höchstens inmitten der Felder ein kleines Bläschen entstanden.

Zu beachten ist, dafs hier das „Abblättern" ganz unerheblich war; die 0.1 mm dicke Aufsenschicht haftete trotz der vielen Sprünge fest am Kern, und die Oberfläche des Rohres erschien selbst noch ein wenig glänzend.

Bei schnellem Erhitzen über der Bunsenflamme zeigten auch diese Röhren II die S. 107 beschriebene konzentrisch fortschreitende Entglasung in sehr deutlicher Weise. Auch hier war die plötzliche Bildung von Wasserdampfblasen nicht zu verkennen; sie traten aber nicht so massenhaft auf wie in dem früheren Fall. Im Gegensatz zu diesem führte die mikroskopische Beobachtung zu der Erkenntnis, dafs die Entglasung hier zum gröfsten Teil auf die Abscheidung einer festen Phase innerhalb der glasartigen Oberflächenschicht zurückzuführen ist.

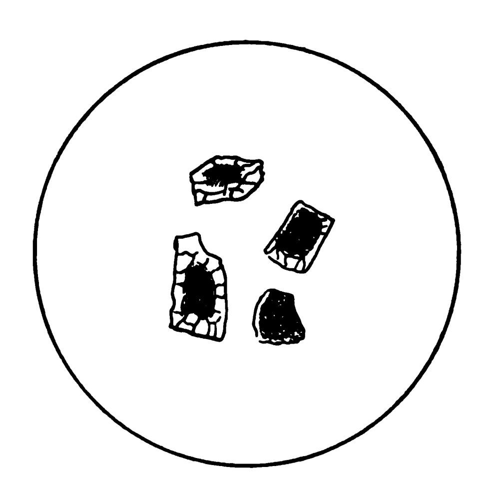


Fig. 8. Rohr II.

Eintauchversuche mit dem Salpeterbade ergaben die Anfänge dieser Art von Entglasung bei etwa 350°.

Die feste Substanz gelangt in feiner Verteilung zur Ausscheidung, es soll hier aber nicht entschieden werden, ob sie amorph oder krystallisiert ist, und ebensowenig darf über ihre chemische Zusammensetzung ein vorschnelles Urteil gefällt werden.

Das Produkt der Entglasung ist weifs, im durchfallenden Lichte erscheint die Trübung aber braun, und diese Beleuchtung ist zur Darstellung in der Fig. 8 gewählt worden. Wie man sieht, bleibt oft der Rand der Felder völlig durchsichtig, während in dem vermutlich noch wasserreicheren Inneren der Glasschuppen die Entglasung vor sich geht.

Hier ist nichts von Schaumbildung zu bemerken; andererseits haben wir beobachtet, dafs in der Zone, welche die veränderte Aufsenschicht mit dem Kern des Glasrohres vereinigt, bei schnellem Erhitzen eine reichliche Blasenentwickelung auftritt, und diese

erleichtert, wie es scheint, die endgültige Trennung der beiden Schichten.

Für den Kern und die wasserhaltige Rinde des Glasrohres II von Herrn LIEBENOW hat die Analyse folgende Zusammensetzung ergeben:

	Kern	Rinde
SiO_2	69.7 %	77.4 %
SO_3	0.4	?
Al_2O_3	1.4	2.7
Mn_3O_4	0.5	
CaO	1.3	1.5
MgO	0.2	0.2
Na_2O	22.8	4.6
K_2O	3.7	1.1
H_2O	—	12
	100.0 %	ca. 100.0 %

Wir haben es also ursprünglich mit einem ganz schlechten, extrem kalkarmen und alkalireichen Glase zu tun, welches vorwiegend Natron, weniger Kali enthält; ein Gehalt von 3—4 % erdiger Oxyde unterscheidet es von dem eigentlichen Wasserglase. Die Wirkung der Extraktion durch die Schwefelsäure besteht darin, dafs die Substanz, bezogen auf 100 Gewichtsteile Kieselsäure (SiO_2) 30.6 Teile Alkali ($Na_2O + K_2O$) verloren und dagegen 15.5 Teile Wasser aufgenommen hat.

So ist eine sehr alkaliarme Glasschicht von 12 % Wassergehalt und verringertem Volumengewicht entstanden, welche man versucht ist, als „stark verunreinigte Kieselsäure“ zu betrachten.

An die ausführlich beschriebenen Versuche mit den beiden mangelhaften Glasarten I und II reihen sich Beobachtungen über das technische Wasserglas an, welche wir hier nur flüchtig berühren wollen.

Sowohl Kali- als Natronwasserglas mit den gewöhnlichen erdigen Verunreinigungen lieferten als gröbere Pulver bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1.20) lockere Rückstände, welche im wesentlichen aus Kieselsäure bestanden und 12—13 % Wasser enthielten; der gröfste Teil der erdigen Verunreinigungen und eine kleine Menge Alkali war darin zurückgeblieben.

Die extrahierten, noch scharfkantigen klaren Glaskörperchen verloren unterhalb der Glühhitze das Wasser und erfuhren dabei eine deutliche Trübung durch Ausscheidung fester Bestandteile,

zeigten aber keine Schaumbildung; diese tritt offenbar nur bei leicht schmelzbaren Glassubstanzen auf. Die bei früherer Gelegenheit[1] untersuchten Kieselsäurerückstände bei der Extraktion von reinerem Natron-Wasserglas durch Wasser hatten 25 % Wasser ergeben; FOERSTER[2] erhielt durch Erhitzen von Wasserglas mit Normalsalzsäure auf 125° einen Kieselsäurerückstand mit 20 % Wasser. Auch von anderen Seiten liegen über die Abscheidung der Kieselsäure aus Alkali-Silicaten durch Säuren wichtige und mannigfache Beobachtungen vor, auf die wir hier aber nicht näher eingehen können.

Reine Alkalisilicate können bei dem Vermischen mit Wasser beliebige Grade der Viskosität annehmen. Wasserglas mit 50 % Wasser wird man kaum noch als glasartig bezeichnen können.

Bei der Konzentration wässeriger Lösungen von Natronwasserglas macht sich eine Neigung zur Schichtenbildung bemerkbar, welche näher zu untersuchen ist. Kieselsäure andererseits kann noch mit einem Gehalt von 54 % Wasser als glasartig betrachtet werden; die Substanz $SiO_2 + 4H_2O$ läfst sich zu einem staubigen Pulver zerreiben.[3]

Es ergibt sich also, dafs bei der Unbestimmtheit des Begriffes „Glas" auch das Maximum an Wasser, welches das „Silicatglas" aufzunehmen vermag, nicht bestimmbar ist.

Im Gegensatz zu den vorstehend erwähnten, technisch minderwertigen Glasarten, war das grüne Glas (III), welches zu den Batteriegefäfsen der Akkumulatoren gedient hatte, gut und zweckmäfsig zusammengesetzt. Die Analyse hat ergeben:

Glas III.	
SiO_2	68.2 %
SO_3	0.8
Al_2O_3 / Fe_2O_3	3.4
MnO	0.07
CaO	15.3
Na_2O	10.8
K_2O	1.2
	99.78 %

Das Glas zeigte nach 15jähriger Berührung mit der verdünnten Schwefelsäure bei dem Erhitzen keine sichtbare Veränderung und

[1] MYLIUS und FOERSTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22, 1094.
[2] FOERSTER, l. c.
[3] v. BEMMELEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 11 (1878), 2282.

keinen gröfseren Gewichtsverlust, welcher auf den Austritt von eingedrungenem Wasser hätte gedeutet werden können. Der verdünnten Schwefelsäure gegenüber mufs das Glas also als kaum veränderlich bezeichnet werden.

In der Flamme geprüft erwies es sich von mittlerer Schmelzbarkeit und zeigte keine Neigung zum Entglasen.

Die drei, hier näher besprochenen Glasarten I, II, III sind durch analytische Feststellung ihrer Zusammensetzung definiert worden.

Zur weiteren Kennzeichnung möge das hydrolytische Verhalten bei Anwendung der Eosinprobe auf frische Bruchflächen der Gläser vermerkt werden.[1]

Aus der ätherischen Lösung des Jodeosins wurden auf 1 qdcm der Bruchfläche niedergeschlagen:

Milligramme Jodeosin.

	in 1 Minute	in 10 Minuten	in 60 Minuten
Glas II	1.3	4.2	5.7
Glas I	0.5	1.0	1.5
Glas III	0.2	0.2	0.2

Diese Werte der hydrolytischen Anfangszersetzung befinden sich im Einklange mit den Veränderungen, welche die Gläser bei jahrelanger Berührung mit der verdünnten Schwefelsäure erfahren haben.

Es soll hervorgehoben werden, dafs dabei zwar der Eintritt gröfserer Mengen von Wasser in die Gläser I und II, jedoch keine merkliche Aufnahme von Schwefelsäure stattfand.

Wäre bei den besprochenen Glasarten an Stelle verdünnter Schwefelsäure Wasser als Extraktionsmittel angewandt worden, so würde aufser dem Austritt von Alkali und dem Eintritt des Wassers noch die Extraktion von Kieselsäure in Frage gekommen sein, welche die Erscheinungen wesentlich ändern kann; bei der Anwendung verdünnter Schwefelsäure bleibt die Kieselsäure so gut wie ganz im Rückstande.

Wo in dieser Mitteilung von veränderten Glasschichten bestimmter Dicke und von bestimmtem Wassergehalt die Rede war, ist dies nicht so zu verstehen, dafs diese Glasschichten homogen sein müssen. Unsere Beobachtungen sind vielmehr durchaus verträglich mit der Anschauung, dafs bei der Extraktion von Glas durch verdünnte Säure die der Grenze am nächsten liegenden Anteile des Glases am ärmsten an Alkali und am reichsten an Wasser

[1] F. Mylius, *Z. anorg. Chem.* 1907.

sein werden, und dafs in gröfseren Tiefen dieser Austausch weniger weit fortgeschritten ist.

Die Frage aber, ob die äufserste Schicht nicht aus reiner Kieselsäure bestehen wird, glauben wir verneinen zu müssen, da selbst das technische Wasserglas bei möglichst vollständiger Extraktion nicht ganz von den letzten Spuren von Alkali, noch schwerer von Kalk und von Tonerde befreit werden kann.

Hier soll auf die eingehenden Erfahrungen von Jordis [1] über die Extraktion der Silicate hingewiesen werden, welche mit unseren Beobachtungen in Übereinstimmung sind.

Die äufserste Schicht technischer Glasgeräte wird daher immer nur als ein alkaliarmes Glas betrachtet werden können, dessen Wassergehalt im Maximum demjenigen des extrahierten Wasserglases nahekommt.

Unsere Versuche bestätigen die von Foerster [2] 1894 erwiesene Tatsache, „dafs die Hydration des Glases bei der Einwirkung der Säuren um so schwächer ist, je geringer die aus dem Glase gelösten Substanzmengen sind“.

Ähnlich fand Tschermak [3] bei der Behandlung krystallisierter Silicate mit Salzsäure, dafs der Wassergehalt der rückständigen Kieselsäure abhängig ist von dem Gehalt der Mineralien an extrahierbaren Metalloxyden, und es gelang ihm so, die Mineralien als Substitutionsprodukte auf verschiedene wohl definierte Arten hydratischer Kieselsäure zurückzuführen. Alkalireiche Gläser können in Berührung mit wässerigen Lösungen, insbesondere bei höherer Temperatur, einen sehr hohen Grad der Hydratation erreichen; [4] bei der Behandlung resistenter Gläser mit verdünnten Säuren dürfen wir an der Grenze nur die Entstehung einer dichten Glashaut von geringem Wassergehalt voraussetzen. Damit stehen auch die zahlreich vorliegenden physikalischen Beobachtungen über den Gegenstand im Einklang.

Wie der eine von uns kürzlich mit Hilfe der Eosinprobe ausgeführt [5] hat, wird die anfänglich starke hydrolytische Zersetzung an Bruchflächen resistenter Glasarten schon in wenigen Sekunden gehemmt; die geringe Aufnahmefähigkeit der sogleich entstehenden

[1] Jordis, *Z. anorg. Chem.* **1903—1906.**

[2] Foerster, *Zeitschr. analyt. Chem.* **33** (1894), 309.

[3] Tschermak, *Zeitschr. phys. Chem.* **53** (1905), 349.

[4] Vergl. Foerster, l. c.

[5] F. Mylius, l. c.

alkaliärmeren Oberflächenschicht für das Wasser bildet offenbar das wirksamste Hindernis für die osmotischen Vorgänge bei der Verwitterung solcher Gläser.

Bei allen Versuchen über die Oberflächenveränderung der Silicatgläser durch einen Überschufs wässeriger Lösungen hat man sich zu vergegenwärtigen, dafs man es nicht mit Gleichgewichtserscheinungen zu tun hat.

Mag die hydrolytische Einwirkung auch noch so langsam vor sich gehen, — sie schreitet weiter fort. Die Bildung von löslichem Alkali ist der Anfang; das Ende der Veränderung sehen wir in den natürlichen Verwitterungsprodukten der Mineralien.

Unter den festen Rückständen der Auslaugung amorpher Silicate besitzt die kieselsaure Tonerde eine besonders grofse Beständigkeit. Erneute Zufuhr von Wasser bringt auch diese Substanz in Lösung.

Ergebnis der Versuche.

1. Verdünnte Schwefelsäure greift resistentes Glas auch während längerer Zeit nicht wesentlich an.

2. Minderwertiges Glas wird bei Zimmertemperatur durch verdünnte Schwefelsäure merklich ausgelaugt, wobei Alkali ausund Wasser bis zu 12 $^0/_0$ eintritt, ohne dafs die Glasbeschaffenheit verlorengeht.

3. Die durch 2. erfolgte Hydratation der Glassubstanz ist um so stärker, je mehr Alkali gelöst wird; die Aufnahme von Wasser in die Substanz resistenter Gläser ist gering.

4. Auch nach jahrelanger Berührung mit der Säure besteht die angegriffene Schicht nur aus wasserhaltigem alkaliarmen Glase und nicht aus reiner Kieselsäure.

5. Ein stärkerer Angriff eines Glasgegenstandes durch verdünnte Säuren ist bei dem Erwärmen an der Veränderung der Oberflächenschicht erkennbar.

6. Allmähliches Erwärmen wasserhaltigen Glases führt zu einem Zerreifsen der Substanz unter Volumenverminderung (Abblättern des Glases).

7. Schnelles Erhitzen führt zur Entglasung a) durch Schaumbildung, b) durch Ausscheidung fester Stoffe innerhalb der Glassubstanz; die Entglasung wird durch den Austritt von Wasser hervorgerufen.

8. Beide Arten der Entglasung lassen sich bei stark verwitterten Gläsern, bisweilen getrennt, häufig aber gleichzeitig neben dem Ab-

blättern, beobachten. Zur Herbeiführung der Entglasung ist eine Temperatur von etwa 400° erforderlich.

9. Die Bildung von Wasserdampfblasen setzt einen plastischen Zustand der Glassubstanz voraus. Aus diesem Grunde unterbleibt die Schaumbildung bei den Verwitterungsschichten der höherschmelzenden Glasarten und bei der wasserhaltigen Kieselsäure.

10. Die Entglasung durch Abscheidung einer festen Phase tritt im Gegenteil vorzugsweise bei kieselsäurereichen Verwitterungsschichten auf; die abgesonderte Substanz ist vermutlich Kieselsäure.

11. Die Abscheidung fester Substanz oberhalb 400° kann unterbleiben, wenn der Wasseraustritt bei niedriger Temperatur allmählich vor sich geht.

12. Bei Zimmertemperatur wurde in dem wasserhaltigen Glase im Laufe von 15 Jahren innerhalb der wässerigen Säurelösung keine Entglasungerscheinung beobachtet.

Charlottenburg, 1. Juni 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juni 1907.

Die jodometrische Bestimmung von Kupfer.

Von

F. A. GOOCH und F. H. HEATH.[1]

Bei Zusatz von Kaliumjodid zu einer geeigneten Lösung eines Kupfersalzes wird Cuprojodid ausgefällt, während eine dem in diesem gebundenen Jod äquivalente Jodmenge freigemacht wird. Diese Reaktion ist die Grundlage einer jodometrischen Methode zur Bestimmung von Kupfer geworden. Den ersten Vorschlag zu dieser Methode scheint im Jahre 1854 DE HAEN gemacht zu haben. Bei seinem Verfahren wurde Kupfersulfat in Lösung mit Kaliumjodid behandelt und das freie Jod mit schwefliger Säure nach BUNSEN bestimmt. Aus der so gefundenen Jodmenge wurde das Kupfer nach der Gleichung: $2CuSO_4 + 4KJ = 2K_2SO_4 + Cu_2J_2 + J_2$ bestimmt.

Im folgenden Jahre erwähnte MOHR[2] diese Methode mit der von SCHWARZ vorgeschlagenen Abänderung, daſs das freie Jod mit Natriumthiosulfat und nicht mit schwefliger Säure bestimmt wurde.

E. O. BROWN[3] schlug im Jahre 1857, scheinbar ohne Kenntnis von DE HEANS früherer Arbeit, ein ähnliches Verfahren vor, und im Jahre 1868 wurde dasselbe Verfahren mit geringen Abänderungen wieder von RÜMPLER[4] angegeben. Über die Nützlichkeit der Methode sind die Meinungen verschieden. MOHR begünstigte sie niemals. Noch im Jahre 1877 stellte MOHR[5] fest, daſs die Methode nicht genau sei und nirgends praktische Anwendung gefunden habe, nachdem er MEIDINGERS Angabe, daſs frisch gefälltes und ausgewaschenes

[1] Aus dem Amer. Journ. of Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

[2] Titriermethode, S. 387.

[3] *Journ. Chem. Soc.* **10**, 65.

[4] *Journ. prakt. Chem.* **105**, 193.

[5] Titriermethode, 5. Aufl., S. 288.

Cuprojodid zur Aufnahme von Jod befähigt sei, und Carl Mohrs Bemerkung, dafs Kaliumjodid je nach der Konzentration auf Cuprojodid einwirke, zitiert hat.

Andererseits empfahl Fresenius[1] das Verfahren zur Bestimmung kleiner Kupfermengen, unter der Voraussetzung, dafs Ferrisalze und andere Substanzen, die Jod aus angesäuerten Kaliumjodidlösungen frei machen können, nicht vorhanden sind. Er gab auch die günstigsten Bedingungen für das Verfahren an. Das Kupfer soll, so sagt er, in Form von Sulfat vorzugsweise in neutraler Lösung verwendet werden, obwohl ein mäfsiger Überflufs von Schwefelsäure nicht störend ist. Viel freie Schwefelsäure und alle freie Salpetersäure mufs mit Natriumkarbonat neutralisiert und der entstehende Niederschlag in überschüssiger Essigsäure, welche das jodometrische Verfahren nicht stört, aufgelöst werden.

Von neueren Autoren haben einige die Methode gelobt, während andere sie ungünstig besprochen haben. Low[2] bezeichnet sie als so vorzüglich, dafs sie allen anderen Methoden bei genauen technischen Arbeiten vorzuziehen sei, selbst der elektrolytischen Methode.

Nach Lows früherer Vorschrift wird metallisches Kupfer in Salpetersäure gelöst, die Lösung durch Kochen von Stickoxyden befreit, mit viel Zinkacetat versetzt und darin — bei einem Volumen von 50 ccm — überschüssiges Kaliumjodid gelöst. Zinkacetat ist dem Natriumacetat für die Aufnahme der freien Salpetersäure vorzuziehen. Es wird gesagt, dafs ein Überschufs von Kaliumjodid erforderlich ist, um sicher hinreichend geschwinde Reaktion zu erhalten, und dafs es nicht schädlich wirkt. Nach seiner späteren Abänderung dieses Verfahrens bereitet Low das Kupfersalz durch Lösen des Metalles in Salpetersäure (spez. Gew. ca. 1.20), kocht die Lösung, setzt Bromwasser zur Zerstörung der Stickoxyde hinzu, kocht den Überschufs von Brom fort, behandelt die Lösung mit überschüssigem Ammoniumhydroxyd, sodann mit Essigsäure und kocht wieder, wenn erforderlich, um eine klare Lösung zu erhalten. Der Vorteil bei der Anwendung eines Überschusses von Jodkalium wird betont und dabei festgestellt, dafs ohne diesen die Reaktion nicht vollständig verläuft bis zur Titration des freien Jods. Low empfiehlt die Anwendung von 1 g Kaliumjodid, also einen Überschufs von 0.6 g, für je 0.075 g Kupfer.

---

[1] Quant. Analyse, 6. Aufl., S. 335, 1875.

[2] *Journ. Am. Chem. Soc.* 18, 468; **24**, 1083.

Vielfache Erörterungen haben auch stattgefunden über die Anwendung der Reaktion, für die gewichtsanalytische Bestimmung des gefällten Cuprojodids. PISANI[1] bemerkt, dafs Kaliumjodid zur Fällung von Cuprojodid verwendet werden kann und dafs auf diese Weise zufriedenstellende Trennungen auszuführen sind.

FLAJOLOT[2] gibt an, dafs Kaliumjodid nicht als Fällungsmittel verwendet werden kann, da es Cuprojodid löse, und empfiehlt die Fällung von Cuprojodid aus der Lösung des schwach schwefelsauren Kupfersulfats durch Behandeln mit schwefliger Säure und Jodwasserstoffsäure. KOHNER[3] bestätigt, dafs Cuprojodid sowohl in Jodwasserstoffsäure wie in Kaliumjodid löslich ist.

BROWNING[4] hat gezeigt, dafs Cuprojodid in zufriedenstellender Weise gefällt und von Kadmium getrennt werden kann, durch Zusatz eines mäfsigen Überschusses von Kaliumjodid (1 g zu 4 g Salz), wenn man das Jod und den Jodwasserstoff durch Verdampfen der Lösung zur Trockene entfernt, den Rückstand mit Wasser behandelt und über Asbest im Filtertiegel abfiltriert und zur Wägung bringt.

Als Resultat einer eingehenden Untersuchung kam MOSER[5] zu dem Schlufs, dafs die Reaktion, durch die Cuprojodid in neutraler Lösung aus Kaliumjodid und Cuprisulfat gebildet wird, bei sehr grofser Konzentration der Lösung vollständig verläuft; dafs die Vollständigkeit der Reaktion in hohem Mafse durch das Volumen der Flüssigkeit beeinflufst wird; dafs die Kaliumjodidmenge fast ohne Einflufs, sowohl in neutraler, wie in saurer Lösung ist, und dafs Gegenwart freier Schwefelsäure sogar in grofsen Mengen oder von Chlorwasserstoffsäure in Mengen, die dem vorhandenen Cuprisulfat äquivalent sind, vorteilhaft ist. MOSER empfiehlt deswegen Zusatz von Schwefelsäure zur Vervollständigung der Reaktion. Zu der Lösung von Cuprisulfat (ca. 0.6 g) in 50 ccm Wasser, die in einem verschiefsbaren Kolben von 300 ccm Inhalt enthalten ist, werden 5 ccm 10/1 n. Schwefelsäure und 2 g festes Kaliumjodid hinzugefügt, worauf das Gemisch 2 Minuten lang geschüttelt und das freie Jod mit Natriumthiosulfat unter Rühren titriert wird; zur Erkennung der Endreaktion erfolgt Stärkezusatz.

---

[1] *Compt. rend.* **47**, 294.
[2] *Journ. prakt. Chem.* **11**, 105.
[3] *Zeitschr. analyt. Chem.* **27**, 213.
[4] *Am. Journ. Sc.* (*Sill.*) [4] **46** (1893), 280.
[5] *Zeitschr. analyt. Chem.* **43** (1904), 597.

Nach FERNEKES und KOCH[1] beeinflufst ein Überschufs von Essigsäure die Titrationen nicht, während eine bestimmte Menge von Kaliumjodid — 1.5—2 g auf 0.0038 g Kupfer und 2.5 g auf 0.0939 g Kupfer — hinzugesetzt werden mufs, um bei einem Volumen von 100 ccm vollständige Reaktion zu erreichen.

Ganz neuerdings haben CANTONI und ROSENSTEIN[2] die Reaktion zwischen Kaliumjodid und einem Cuprisalz unter verschiedenen Bedingungen geprüft. Sie gaben aber nicht die absoluten Werte der angewandten und gefundenen Kupfermengen an, sondern lediglich die relativen Einflüsse verschiedener Versuchsbedingungen. Aus der Zusammenstellung ihrer Resultate scheint hervorzugehen, dafs Vermehrung der kleinsten Menge von Kaliumjodid auf das 5 fache in 100 ccm Lösung, die immer dieselbe Menge Kupfersalz enthielten, ohne Einflufs auf das Resultat ist. Dagegen beeinflufst Vergröfserung des Volumens von 100 auf 350 ccm, wenn im übrigen die Bedingungen dieselben bleiben, die Ergebnisse etwa um 5 % ihres Wertes. Die Verfasser geben an, dafs die Methoden unter sorgfältig eingehaltenen Bedingungen gute Resultate ergibt.

So sind die Versuche und die Meinungen über den Einflufs verschiedene Bedingungen bei diesem Verfahren widersprechend.

Die Hauptunterschiede betreffen den Einflufs eines Überschusses von Jodkalium als Fällungsmittel, die Konzentration, bei der die Fällung vorzunehmen ist, und den Einflufs von Säuren auf die Bildung von Cuprojodid. Wir haben es deswegen für wünschenswert gehalten, diese Punkte experimentell zu untersuchen.

Bei den in Tabelle 1 zusammengestellten Versuchen wurden kleine Mengen einer reinen Kupfersulfatlösung, deren Gehalt elektrolytisch zu 0.0020 g in 1 ccm bestimmt war, aus einer Bürette abgemessen und mit Kaliumjodidlösung behandelt. Bei einigen der Versuche wurde das freigemachte Jod ohne vorhergehende Verdünnung titriert, während bei anderen das Gemisch vor der Titration verdünnt wurde. Die Volumina bei der Fällung und nach Beendigung der Titration sind angegeben. In Reihe A ist der Einflufs des Doppelten der theoretisch erforderlichen Jodkaliummenge gezeigt bei Verdünnungen, die während der Fällung von 30—80 ccm und beim Ende der Titration von 36—86 ccm wechselten.

Bei den Versuchen der Reihe B wurde der Einflufs steigender

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27, 1229.
[2] *Bull. Soc. Chim.* [3] 35 (1906), 1067—73.

Tabelle 1.

Einflufs des Volumens der Lösung und der Konzentration des Kaliumjodids.

Kupfer, angew. als $CuSO_4$ in g	Volumen bei der Fällung in ccm	Volumen nach der Titration in ccm	Kalium-jodid angew. in g	Kupferäquivalent des durch $Na_2S_2O_3$ gefundenen Jods in g	Fehler, bezogen auf Kupfer in g
			A		
0.0400	30	36	0.4	0.0391	−0.0009
0.0400	40	46	0.4	0.0387	−0.0013
0.0400	50	56	0.4	0.0388	−0.0012
0.0400	60	66	0.4	0.0391	−0.0009
0.0400	80	86	0.4	0.0391	−0.0009 [1]
			B		
0.0400	40	46	0.8	0.0400	0.0000
0.0400	30	36	8.0	0.0399	−0.0001 [2]
0.0600	45	54	13.0	0.0599	−0.0001 [2]
			C		
0.0400	30	200	0.4	0.0033	−0.0367 [3]
0.0400	30	300	0.4	0.0004	−0.0396 [3]
0.0400	30	500	0.4	0.0004	−0.0395 [3]
0.0400	30	1000	0.4	0.0005	−0.0395 [3]

[1] Endpunkt langsam erreicht.

[2] Cu_2J_2 löste sich vor der Titration vollständig in KJ.

[3] Ein sichtbarer Niederschlag von Cu_2J_2 trat bei der Titration des freien Jods auf.

Jodkaliummengen unter sonst gleichen Bedingungen untersucht. In Reihe C ist bei Einflufs grofser Verdünnnungen auf Lösungen, welche ebensoviel Kaliumjodid enthalten, wie bei Reihe A, gezeigt worden.

Aus den unter A aufgeführten Ergebnissen geht hervor, dafs, obwohl der Kaliumjodidüberschufs ungefähr 0.2 g beträgt, da die angewandte Menge ungefähr zweimal so grofs ist, wie die Theorie fordert, die Reaktion, welche unter Bildung von Cuprojodid und freiem Jod verläuft, nicht ganz vollständig ist. Andererseits zeigen die Resultate unter B klar, dafs bei gleicher Verdünnung die Reaktion in ausgezeichneter Weise die Bestimmung der vorhandenen Kupfermengen gestattet, wenn die Kaliumjodidmenge beträchtlich die theoretisch erforderliche Menge übersteigt, und zwar um das 4—60 fache. Der absolute Überschufs änderte sich hierbei von 0.6—12.7 g. Dies gilt, auch wenn das vorhandene Jodkalium ausreicht, das gebildete Cuprojodid vollständig aufzulösen.

Demnach ist es klar, dafs die Menge des Kaliumjodids in gewissen Grenzen einen Einflufs auf das Resultat ausübt. Bei einem Volumen von 50 ccm genügt ein Überschufs von 0.2 g Kaliumjodid nicht, während 0.6 g ausreichend zu sein scheinen. Über diese Grenze hat Zusatz von Kaliumjodid keinen merklichen Einflufs. Es ist natürlich anzunehmen, dafs bei höherer Verdünnung ein gröfserer Überschufs von Kaliumjodid für die Vollständigkeit der Reaktion erforderlich ist als bei niederen Verdünnungen. Die Tabelle 2 enthält die Ergebnisse von Versuchen über die Wirksamkeit des Kaliumjodids bei der Fällung von 0.0010 g Kupfer in Form von Sulfat in ein Volumen von 100 ccm.

Tabelle 2.

Einflufs des Kaliumjodids in neutraler Lösung bei einem Volumen von 100 ccm.

Kupfer, angew. als $CuSO_4$ in g	Angew. KJ in g	Säurezusatz in ccm	Vol.	Gef. Cu in g	Fehler in g
0.0010	1	—	100	0.0003	−0.0007
0.0010	2	—	100	0.0006	−0.0004
0.0010	3	—	100	0.0009	−0.0001
0.0010	4	—	100	0.0009	−0.0001
0.0010	3	—	100	0.0013	+0.0003

Nach dem Ergebnis dieser Versuche scheint es, dafs bei Einwirkung von 1 oder 2 g Kaliumjodid auf 1 mg Kupfer als Sulfat in 100 ccm Lösung ohne freie Säure die Reaktion nicht beendigt wird. Dagegen findet praktisch vollständige Reaktion statt bei einem Überschufs von 3—5 g Kaliumjodid. Deswegen mufs die Tatsache nochmals betont werden, dafs bis zu einer gewissen Grenze, die mit der Verdünnung steigt, die Menge des Kaliumjodids die Vollständigkeit der Reaktion in neutraler Lösung beeinflufst. Durch einen Überschufs von Kaliumjodid von 0.6—1 g in 50 ccm und von 3—5 g in 100 ccm werden 0.0020 g Kupfer vollständig gefällt. Bei der praktischen Anwendung dieser Tatsachen mufs darauf geachtet werden, dafs dieses der Ü b e r s c h u f s von Kaliumjodid ist und nicht die ganze zuzusetzende Menge.

Demnach können wir etwa 2 g als für die Fällung von 0.2 g Kupfer in 50 ccm einer neutralen Lösung und 5 g KJ für 100 ccm als die allgemein gültigen Zahlen für neutrale Lösungen festsetzen.

Wir haben nunmehr den Einflufs freier Säure auf das Kaliumjodid zu untersuchen.

Tabelle 3.

Einfluſs von Säuren auf Kaliumjodid.

KJ in g	Säure in ccm	Volumen in ccm	Die d. freigemachten Jod entspr. Kupfermenge in g
	H_2SO_4 konz.		
2	1	50	0.0002
2	2	50	0.0005
2	3	50	0.0007
2	5	50	0.0019
5	1	100	0.0002
5	2	100	0.0002
5	3	100	0.0002
5	5	100	0.0014
	HCl konz.		
2	1	50	0.0002
2	2	50	0.0003
2	3	50	0.0006
2	5	50	0.0016
5	1	100	0.0002
5	2	100	0.0002
5	3	100	0.0002
5	5	100	0.0008
	HNO_3 konz., gereinigt		
2	1	50	0.0025
2	2	50	0.0094
2	3	50	0.0230
5	1	100	0.0002
5	2	100	0.0002
5	3	100	0.0002
5	5	100	0.0294
	$HC_2H_3O_2$ 50 %		
2	25	50	0.0002
5	25	100	0.0002
5	50	100	0.0003

Hieraus ergibt sich, daſs in jedem Fall eine kleine Menge Jod freigemacht wird, welche ohne Zweifel auf Spuren von Jodat zurückzuführen ist. Es zeigt sich auch, daſs nicht über 2 ccm konz. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure neben 2 g Kaliumjodid in 50 ccm Lösung ohne Schaden vorhanden sein dürfen und auch Gegenwart von 1 ccm reiner Salpetersäure bewirkt Fehler. Die Tendenz zur Abscheidung von freiem Jod ist offenbar geringer bei höherer Verdünnung und es scheint, daſs in 100 ccm einer Lösung mit 5 g Kaliumjodid 3 ccm konz. Schwefelsäure, Chlorwasserstoff-

säure oder Salpetersäure (frei von Stickoxyden) ohne Gefahr vorhanden sein können. Essigsäure von 50 % kann offenbar bei jeder Verdünnung bis zum halben Volumen der Lösung vorhanden sein. Wenn Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure zugegen ist, so zieht man offenbar die höhere Verdünnung vor.

Es folgen nun die Ergebnisse von Versuchen, bei denen verschiedene Kupfermengen durch Titration des in einem Volumen von 100 ccm in Gegenwart von 5 g Kaliumjodid und freier Säure freigemachten Jods bestimmt wurden.

Tabelle 4.

Einflufs von Säuren auf die Bestimmung kleiner Kupfermengen.

Kupfer, angew. als $Cu(NO_3)_2$ in g	KJ in g	Säure in ccm	Gesamtvolumen in ccm	Gef. Kupfer in g	Fehler in g
		H_2SO_4 konz.			
0.0010	5	1	100	0.0016	+0.0006
0.0010	5	2	100	0.0014	+0.0004
0.0010	5	3	100	0.0019	+0.0009
		HCl konz.			
0.0010	5	1	100	0.0014	+0.0004
0.0010	5	2	100	0.0014	+0.0004
0.0010	5	3	100	0.0015	+0.0005
		HNO_3 konz. gereinigt			
0.0010	5	1	100	0.0014	+0.0004
0.0010	5	2	100	0.0015	+0.0005
0.0010	5	3	100	0.0015	+0.0005
		$HC_2H_3O_2$ 50 %			
0.0010	5	10	100	0.0012	+0.0002
0.0010	5	20	100	0.0012	+0.0002
0.0010	5	30	100	0.0010	±0.0000
0.0010	5	40	100	0.0010	±0.0000
0.0010	5	50	100	0.0010	±0.0000

Es scheint demnach, dafs 50 ccm einer 50 %-igen Essigsäure neben 5 g Kaliumjodid in 100 ccm Lösung zugegen sein können, ohne merklich die Bestimmung von 0.0010 g Kupfer zu schädigen und das der durch 1—3 ccm Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder stickoxydfreier Salpetersäure bei 100 ccm Lösung bedingte Fehler kaum merklich ist.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse ähnlicher Versuche mit gröfseren Kupfermengen zusammengestellt.

Tabelle 5.

Einflufs der Säuren auf die Bestimmung gröfserer Kupfermengen.

Kupfer, angew. als $Cu(NO_3)_2$ in g	KJ: Gesamtmenge in g	KJ: Annäh. Überschufs in g	Säure in ccm	Volumen: b. Beginn d. Titrat. in ccm	Volumen: am Ende d. Titrat. in ccm	Kupfer, gef. in g	Fehler in g
			A) Endvolumen zwischen 110 ccm und 120 ccm				
			H_2SO_4 konz.				
0.1200	5.0	4.5	2.5	100	119	0.1200	±0.0000
0.0900	5.0	4.5	3.0	100	114	0.0903	+0.0003
0.0900	5.0	4.5	3.5	100	114	0.0905	+0.0005
			HCl konz.				
0.0900	5.0	4.5	2.0	100	117	0.0897	−0.0003
0.1200	5.0	4.5	2.0	100	119	0.1195	−0.0005
0.0900	5.0	4.5	3.0	100	114	0.0901	+0.0001
0.1200	5.0	4.5	3.0	100	119	0.1200	±0.0000
0.1200	5.0	4.5	3.5	100	119	0.1197	−0.0003
0.0900	5.0	4.5	4.0	100	114	0.0903	+0.0003
			HNO_3 konz.				
0.0900	5.0	4.5	1.0	100	114	0.0900	±0.0000
0.1050	5.0	4.5	1.5	100	117	0.1051	+0.0001
0.0900	5.0	4.5	2.5	100	114	0.0901	+0.0001
			50 % $HC_2H_3O_2$				
0.1200	5.0	4.5	3.0	100	119	0.1195	−0.0005
0.0900	5.0	4.5	5.0	100	114	0.0898	−0.0002
0.1050	5.0	4.5	10.0	100	117	0.1048	−0.0002
			B) Endvolumen zwischen 140 ccm und 155 ccm ohne weiteren Zusatz von KJ.				
			H_2SO_4				
0.3336	5.0	3.5	3	100	153	0.3315	−0.0021
			HCl				
0.2818	5.0	4.0	2	100	144	0.2797	−0.0021
			HNO_3				
0.3320	5.0	3.5	3	100	152	0.3290	−0.0030
			$HC_2H_3O_2$				
0.2541	5.0	3.5	6	100	140	0.2523	−0.0018
			C) Endvolumen zwischen 132 ccm und 150 ccm mit entsprechenden Zusatz von KJ.				
			H_2SO_4 konz.				
0.2218	7.0	6.0	2	100	135	0.2214	−0.0004
0.3231	8.0	6.4	3	100	150	0.3226	−0.0005
			HCl konz.				
0.2023	7.0	6.0	2	100	132	0.2016	−0.0007
0.2581	7.8	6.7	3	100	141	0.2574	−0.0007
			HNO_3 konz. gereinigt				
0.2023	8.0	7.0	1	100	132	0.2017	−0.0006
0.2520	10.0	8.5	3	100	148	0.2512	−0.0008
			$HC_2H_3O_2$ 50 %				
0.2125	7.5	—	5	100	133	0.2119	−0.0006
0.2064	8.0	—	8	100	132	0.2058	−0.0009

Bei den Versuchen der Reihen B und C war das Material für die Prüfung metallisches Kupfer von bekannten, durch Elektrolyse bestimmten Gehalt. Dieses Material wurde ausgewogen und durch Salpetersäure in Nitrat verwandelt. Die Lösung des Nitrats wurde fast zur Trockene verdampft, der Rückstand aufgelöst und in der angegebenen Weise titriert.

Die n/10-Lösung von Natriumthiosulfat, die wir bei der Bestimmung des freigemachten Jods anwandten, vermehrte merklich das Anfangsvolumen der Lösung von 100 ccm. In Reihe A beeinflufste die Volumenzunahme von weniger als 20 ccm die Genauigkeit der Bestimmungen nicht merklich, bei Reihe B fand durch die Zunahme des Volumens auf 140 ccm ohne entsprechende Zunahme der Kaliumjodidmenge eine ungünstige Beeinflussung der Bestimmungen statt.

In Reihe C dagegen wurde diese ungünstige Wirkung der Verdünnung durch Zusatz von mehr Kaliumjodid wieder aufgehoben.

Es ist offenbar, dafs bei jedem Volumen ein sehr beträchtlicher Überschufs von Kaliumjodid über die theoretisch erforderliche Menge notwendig ist und dafs dieser Überschufs sehr erheblich mit der Verdünnung der Lösung steigt. Es scheint auch, dafs die angegebenen kleinen Mengen von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und stickoxydfreier Salpetersäure keinen merklichen Einflufs auf die Resultate des Verfahrens ausüben, wenn man mit einem Volumen von 100 ccm arbeitet, und dafs Essigsäure in Mengen von wenigstens 25 °/₀ der Lösung an absoluter Säure vorhanden sein darf.

Wir haben keinen Grund für die Folgerung von Moser[1] gefunden, dafs die Gegenwart von Säure, und zwar am besten Schwefelsäure, erforderlich ist, um bei allen Verdünnungen, abgesehen von konzentriertesten Lösungen gute Resultate zu erhalten, und es scheint keine Ursache vorhanden zu sein, dafs Zusatz kleiner Säuremengen die Quantität des freigemachten Jods erhöhen sollte, wenn das Kaliumjodid frei von Jodat und anderen Oxydationsmitteln ist. Wir sind durchaus nicht imstande, irgend eine Erklärung für Mosers aufserordentliche Beobachtung zu geben, dafs eine Änderung der zugesetzten Mengen der 10/1-n. H_2SO_4 von 1—100 ccm (0.49 g bis 49 g) in 50 ccm Lösung praktisch ohne Einflufs auf die Behandlung mit Kaliumjodid ist. Dieses widerspricht vollständig unserem Resultat.

[1] *Zeitschr. analyt. Chem.* **43** (1904), 597.

Das beste Verfahren zur Bestimmung von Kupfermengen bis zu 0.3 g scheint uns das folgende zu sein: Die Lösung des Kupfersalzes mit nicht mehr als 3 ccm konz. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder stickoxydfreier Salpetersäure oder 25 ccm 50 %-iger Essigsäure wird auf 100 ccm verdünnt mit 5 g jodatfreiem Kaliumjodid versetzt und das freigemachte Jod in der gewöhnlichen Weise mit Natriumthiosulfat und Stärke als Indikator titriert. Sollte die Endreaktion noch nicht eingetreten sein, wenn 25 ccm Thiosulfat zugesetzt sind, so erfolgt noch ein weiterer Zusatz von 2—3 g Kaliumjodid vor Fortsetzung der Titration.

Der Fehler des richtig ausgeführten Verfahrens beträgt, bezogen auf Kupfer, nicht mehr als einige Zehntel Milligramm.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1907.

Studien über Thalliumoxyde.

(III. Teil.)

Von

OTTO RABE.

Mit 1 Figur im Text.

In der ersten Abhandlung über Thalliumoxyde[1] wurde gezeigt, dafs man durch Einwirkung von Hydroperoxyd auf Thallosalze in alkalischer Lösung feinkrystallines Thallioxyd (Tl_2O_3) erhält, und zwar je nach den Versuchsbedingungen in Gestalt einer braunen oder einer schwarzen Modifikation. Diese zwei Modifikationen von Thallioxyd, die sich durch ihre Farbe, Reaktionsfähigkeit und Dichte voneinander unterscheiden, und von denen wohl die schwarze Form als polymere der braunen anzusehen ist, ergaben bei der quantitativen Analyse einen Thalliumgehalt, der bei dem braunen Oxyd rund 0.8 %, bei dem schwarzen 0.7 % niedriger war, als der für wasserfreies Thallioxyd (Tl_2O_3) berechnete.

Zur Erklärung dieser geringen Abweichungen vom berechneten Thalliumgehalt wurde a priori die allerdings sehr wahrscheinliche Annahme gemacht, dafs die beiden Formen von Thallioxyd noch kleine Mengen mechanisch gebundenen Wassers enthalten. Dieser Wassergehalt hätte also in den damals untersuchten Proben bei dem braunen Thallioxyd rund 0.9 %, d. h. etwa $^1/_4$ Mol., und bei dem schwarzen 0.8 %, d. h. etwa $^1/_5$ Mol. Wasser auf je 1 Mol. Thallioxyd betragen.

Diese Annahme eines Wassergehaltes wurde noch gestützt durch das Verhalten der beiden Oxydformen im Luftbad bei Temperaturen von 65—115°. Beide Oxyde zeigten nämlich nach der ersten halben Stunde des Erhitzens einen geringen Gewichtsverlust; beim weiteren Erhitzen trat dann die auch schon von anderen Forschern beobachtete Gewichtszunahme auf, die in der zweiten Abhandlung[2]

[1] OTTO RABE, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 427—440.

[2] OTTO RABE, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 158—170.

endgültig aufgeklärt wurde. Die primäre Gewichtsabnahme betrug bei 65° 0.04 % für das das braune und 0.03 % für das schwarze Oxyd. Die entsprechenden bei 115° gefundenen Werte waren 0.2 % und 0.05 %. Und die nächstliegende Erklärung für diese Gewichtsabnahme ist eben die Annahme eines partiellen mit der Temperatur steigenden Wasserverlustes.

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden nun ausgeführt, erstens, um festzustellen ob die erwähnte Annahme eines Wassergehaltes der beiden Thallioxyde richtig ist, und zweitens, um das Verhalten dieses Wassers sowie der beiden Thallioxydformen bei höheren Temperaturen zu untersuchen.

1. Verhalten des braunen Thallioxyds beim Erhitzen auf 110—500°.

Das zu diesen Versuchen verwendete feinkrystalline braune Thallioxyd war nach der in der ersten Abhandlung[1] gegebenen Vorschrift dargestellt und hatte nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz einen Thalliumgehalt von 88.79 %, während die Berechnung für wasserfreies Thallioxyd (Tl_2O_3) einen solchen von 89.48 % verlangt. 0.4062 g dieses braunen Thallioxyds lieferten nämlich 0.5853 g TlJ = 88.79 % Tl. Gewogene Mengen des Oxyds wurden in geräumigen Porzellanschiffchen in dünner Schicht ausgebreitet. Die Schiffchen kamen dann in ein schwerschmelzbares Jenenser Glasrohr. Da leider kein elektrischer Ofen zur Verfügung stand, der gerade für derartige Untersuchungen besonders brauchbar ist, so wurde in einem gewöhnlichen Verbrennungsofen erhitzt. Nach einiger Übung konnte aber auch damit leidliche Temperaturkonstanz erzielt werden. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement aus Platin-Platinrhodium nach Le Chatelier bestimmt, das von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüft war. Zur Ablesung diente ein Zeigergalvanometer (nach d'Arsonval) von Siemens & Halske. Die zu erhitzende Lötstelle des Pyrometers lag in einem zweiten Rohr direkt neben dem Schiffchen. Selbstverständlich war durch besondere Versuche vorher ermittelt worden, daſs die Temperatur in den beiden Rohren genügende Übereinstimmung zeigte.

War die jeweils gewünschte Temperatur im Ofen erreicht, so wurde sie während der Dauer eines Versuches möglichst konstant gehalten. Das Oxyd wurde zuerst immer 2 Stunden lang auf die betreffende Temperatur erhitzt und hierauf rasch in einen mit

[1] Vergl. l. c.

frischem Phosphorpentoxyd beschickten Exsiccator gegeben, der sofort evakuiert wurde. Nach vollständigem Temperaturausgleich (1 Stunde) wurde das erhitzte Oxyd gewogen. Nach der Wägung wurde dann das Oxyd wieder in das während der Zwischenzeit andauernd auf derselben Temperatur gehaltene Erhitzungsrohr gebracht, und nun noch eine längere Zeit (3—24 Stunden) darin erhitzt und darnach wieder gewogen. Während des ganzen Versuches wurde ein gleichmäſsiger Luftstrom im Tempo von etwa 0.5 l in der Stunde durch das Erhitzungsrohr geleitet. In der Versuchsreihe A passierte die Luft vor ihrem Eintritt in das Erhitzungsrohr nacheinander Absorptionsgefäſse, die mit starker Kalilauge, konzentrierter Schwefelsäure, Natronkalk und Phosphorpentoxyd beschickt waren. Hier kam also nur trockene und kohlendioxydfreie Luft mit dem erhitzten Thallioxyd in Berührung. In der Versuchsreihe B dagegen wurde feuchte Luft mit dem normalen Gehalt an Kohlendioxyd über das erhitzte Oxyd geleitet.

Die zahlenmäſsigen Resultate dieser Versuche sind in den beiden folgenden Tabellen enthalten:

Tabelle 1. (Versuchsreihe A.)

Nr. des Versuchs	Temp. in °	Dauer des Erhitzens in Stdn.	Gewicht des angewendeten Tl_2O_3	Gewichtsverlust
1	110°	2	1.5313 g	0.0018 g = 0.12 %
	110	nach weiteren 6	1.5313	—
2	180	2	1.5313	0.0035 g = 0.23 %
	180	„ 4	1.5313	—
3	220	2	1.5313	0.0045 g } = 0.31 %
	220	„ 5	1.5313	0.0002 g }
4	250	2	1.5313	0.0053 g = 0.35 %
5	300	2	0.7721	0.0030 g } = 0.40 %
	300	„ 5	0.7721	0.0001 g }
6	300	2	1.1446	0.0052 g = 0.45 %
	300	„ 24	1.1446	—
7	320	2	0.9805	0.0048 g = 0.48 %
	320	„ 3	0.9805	—
8	430	2	0.5490	0.0035 g = 0.64 %
	430	„ 3	0.5490	—
9	500	2	0.5490	0.0040 g = 0.73 %
	500	„ 3	0.5490	—
10	500	2	0.8257	0.0062 g = 0.75 %
	500	„ 8	0.8257	—

Tabelle 2. (Versuchsreihe B.)

Nr. des Versuchs	Temp. in °	Dauer des Erhitzens in Stdn.	Gewicht des angewendeten Tl_2O_3	Gewichtsverlust
1	110	2	0.2611 g	0.0003 g } = 0.15 %
	110	„ 4	0.2611	0.0001 g }
2	170	2	0.2758	0.0005 g } = 0.22 %
	170	„ 5	0.2758	0.0001 g }
3	210	2	0.3495	0.0011 g = 0.32 %
	210	„ 5	0.3495	—
4	450	2	0.3495	0.0023 g = 0.66 %
	450	„ 5	0.3495	—

× Werte der Versuchsreihe A.
o „ „ „ B.

Zur besseren Veranschaulichung ist aus den in den Tabellen 1 und 2 angegebenen gefundenen Werten der Gewichtsabnahme des braunen Thallioxyds beim Erhitzen bis auf 500° das nebenstehende Diagramm konstruiert worden, in dem die Werte der Versuchsreihe A mit × *x*, und die der Versuchsreihe B mit ○ *o* bezeichnet sind.

Das Ergebnis dieser Versuche ist folgendes: Das verwendete krystalline braune Thallioxyd erleidet bei dem Erhitzen bis 500°

einen der Temperatur proportionalen Gewichtsverlust. Werden die zusammengehörigen Werte von Temperatur und Gewichtsabnahme in ein Koordinatensystem eingetragen, so erscheint der Gang der Gewichtsabnahme mit steigender Temperatur als gerade Linie.

Besonders bemerkenswert ist nun die Tatsache, dafs dieser Gewichtsverlust für jede Temperatur bis 500° nach kurzem 1—2stündigem Erhitzen einen besimmten Wert erreicht, der dann auch bei fortgesetztem Erhitzen (bis zu 24 Stunden Dauer) auf dieselbe Temperatur praktisch konstant bleibt.

Es ist ohne Einflufs auf das Resultat, ob das Oxyd in einem trockenen kohlendioxydfreien Luftstrom oder in einem feuchten Luftstrom mit dem normalen Gehalt an Kohlendioxyd erhitzt wird.

Das braune Oxyd nimmt bei dem Erhitzen eine mit der Temperatur und der Dauer des Erhitzens intensiver werdende Dunkelfärbung an. Eine Probe braunen Oxyds zum Beispiel, die 12 Stunden lang auf 450—500° erhitzt war, hatte eine tiefschwarze Farbe bekommen.

Wurden gewogene Mengen des erhitzten Oxyds vor Staub geschützt mehrere Tage lang offen an der Luft liegen gelassen, so blieben sie gewichtskonstant.

2. Direkte Wasserbestimmung in dem braunen Thallioxyd.

Das braune krystalline Thallioxyd, dafs für die unter 1. beschriebenen Versuche verwendet wurde, hatte, wie schon erwähnt, einen Thalliumgehalt von 88.79 %, während sich für reines wasserfreies Thallioxyd (Tl_2O_3) ein solcher von 89.48 % berechnet. Nimmt man nun als Ursache dieser Differenz von 0.69 % einen Wassergehalt an, so müfste dieser der Berechnung nach 0.77 % betragen. Der in den Versuchen unter 1. beobachtete Gewichtsverlust steht nun mit dieser Annahme in bester Übereinstimmung.

Berechneter Wassergehalt: 0.77 %.
Gefundener Gewichtsverlust bei ca. 500°: 0.73 %; 0.75 %.

Um aber dieser Frage des Wassergehaltes ganz einwandsfrei zu entscheiden, wurden noch drei direkte Wasserbestimmungen in dem braunen Thallioxyd ausgeführt. Dazu dienten die Versuche 7, 8, 9 der Tabelle 1.

Die Versuchsanordnung war im allgemeinen dieselbe wie in der

Versuchsreihe 1 A. Die Wasserbestimmung vollzog sich in folgender Weise.

Nachdem das Erhitzungsrohr auf die bestimmte Temperatur gebracht war, wurde zur Austrocknung eine Stunde lang ein rascher scharf getrockneter und kohlendioxydfreier Luftstrom durchgeleitet. Hierauf wurde ein gewogenes Chlorcalciumrohr ausgeschaltet, das an seinem freien Ende noch mit einem zweiten Chlorcalciumrohr verbunden war, um das eventuelle Eindringen von Feuchtigkeit von dieser Seite her zu verhindern. Es wurde nun weiter solange erhitzt, bis das gewogene Chlorcalciumrohr nach einstündigem Durchleiten des heifsen Luftstroms keine praktische Gewichtszunahme mehr zeigte. Erst dann wurde das in einem Schiffchen befindliche braune Thallioxyd möglichst rasch in das Erhitzungsrohr gebracht. Nach zweistündigem Erhitzen im etwas langsameren Luftstrom wurden dann die Gewichtsabnahme des Schiffchens und die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres bestimmt. Während der Wägungszeit wurde der Erhitzungsapparat unausgesetzt in Betrieb gehalten. Nach der ersten Wägung wurde das Schiffchen mit dem Oxyd nochmals 3 Stunden lang auf dieselbe Temperatur erhitzt und darnach ebenso wie das Chlorcalciumrohr wieder gewogen. Das Ergebnis dieser Wasserbestimmungen war folgendes:

	Gleichzeitige Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres:
1. 0.9805 g Oxyd verlieren nach 2 Stdn. bei 320° 0.0048 g = 0.48 % an Gewicht 1. 0.9805 g Oxyd verlieren nach weiteren 3 Stunden bei 320° —	0.0053 g = 0.54 %.
2. 0.5490 g Oxyd verlieren nach 2 Stdn. bei 430° 0.0035 g = 0.64 % an Gewicht 2. 0.5490 g Oxyd verlieren nach weiteren 3 Stunden bei 430° —	0.0040 g = 0.73 %.
3. 0.5490 g Oxyd verlieren nach 2 Stdn. bei 500° 0.0040 g = 0.73 % an Gewicht 3. 0.5490 g Oxyd verlieren nach weiteren 3 Stunden bei 500° —	0.0043 g = 0.79 %.

Durch diese drei direkten Wasserbestimmungen ist nunmehr endgültig die Richtigkeit der Annahme bewiesen, dafs der etwas zu niedrig gefundene Thalliumgehalt des braunen krystallinen Thallioxyds nur von einem geringen

Wassergehalt des betreffenden Oxyds herrührt. Ferner steht jetzt fest, dafs die Gewichtsverluste, die dasselbe Thallioxyd bei dem Erhitzen bis auf 500° erleidet, lediglich Folgen der Wasserabgabe sind und nicht etwa auf eine Reduktion zurückzuführen sind. Das wird noch weiter bestätigt durch die folgenden beiden Thalliumbestimmungen, die in zwei Proben von Thallioxyd ausgeführt wurden, das 6 Stunden lang im trockenen kohlendioxydfreien Luftstrom auf 500° erhitzt worden war.

1. 0.3518 g Oxyd lieferten 0.5103 g Thalliumjodür = 89.41 °/₀ Tl.
2. 0.2400 g „ „ 0.3484 g „ = 89.46 °/₀ Tl.

Berechnet für reines Thallioxyd (Tl_2O_3) : 89.48 °/₀ Tl.

Durch mehrstündiges Erhitzen auf 500° wird das Oxyd völlig wasserfrei.

3. Verhalten des braunen Thallioxyds bei dem Erhitzen über 500°.

Die Versuchsanordnung war hier dieselbe, wie sie unter 1. beschrieben wurde. Es würde zu weit führen, die zahlreichen einzelnen Versuche anzugeben. Deshalb sei nur das wesentliche Ergebnis angeführt.

Bei dem Erhitzen über 500° tritt die Gewichtskonstanz, die unterhalb 500° beobachtet wurde, nicht mehr auf. Das Gewicht des Oxyds nimmt vielmehr auch bei ein und derselben Temperatur dauernd ab. Die Gröfse dieses Gewichtsverlustes steigt stark mit der Temperatur. So wurde z. B. bei 520° ein mittlerer Gewichtsverlust von 0.05 °/₀ pro Stunde gefunden, bei 600° dagegen schon ein solcher von 1.2 °/₀.

Auf einer Wasserabgabe kann natürlich dieser Gewichtsverlust nicht mehr beruhen, und zwar aus zwei Gründen. Erstens wird ja, wie aus den Versuchen in den Abschnitten 1. und 2. hervorgeht, das Thallioxyd schon bei 500° völlig wasserfrei, und zweitens läfst sich die Gröfse des Gewichtsverlustes, den das Oxyd über 500° erleidet, beliebig steigern, wenn man nur genügend lange Zeit oder hoch genug erhitzt.

Dagegen sollte man erwarten, wenigstens nach den bisherigen Anschauungen über die Beständigkeit von Thallioxyd gegen höhere Temperaturen, dafs die bis 500° merkwürdigerweise immer noch ausgebliebene Reduktion des Oxyds nunmehr oberhalb 500° einsetzt und mit der Temperatur rasch wächst, und dafs diese Reduktion die Ursache des Gewichtsverlustes ist.

Um das zu prüfen, wurde der Thalliumgehalt bestimmt in einem Thallioxyd, das nach vollständiger Trocknung bei 500° zuerst 4 Stunden lang auf 520° erhitzt worden war, wobei sein Gewicht um 0.23 % abnahm, und dann noch 8 Stunden lang auf 600°, wobei es weitere 9.66 % an Gewicht verlor. Der gesamte Gewichtsverlust erreichte also in diesem Falle die Höhe von 9.89 % und war somit noch um 2.87 % gröſser als derjenige, der bei einer vollständigen Reduktion von Thallioxyd zu Thallooxyd eintritt. Dieser letztere beträgt nämlich der Berechnung zufolge nur 7.02 %.

Wenn die Annahme, daſs der Gewichtsverlust von einer Reduktion des Oxyds herrührt, durch diesen Umstand schon zweifelhaft wird, so wird sie völlig widerlegt durch das Resultat der Thalliumbestimmung. Denn 0.2145 g des wie eben angegeben behandelten Thallioxyds lieferten 0.3111 g TlJ = 89.41 % Tl.

Es ergibt sich also die überraschende Tatsache, daſs das krystalline braune Thallioxyd sogar stundenlang auf 600° erhitzt werden kann, ohne daſs Zersetzung eintritt. Die dabei beobachtete starke Gewichtsabnahme rührt nur von der bei dieser Temperatur schon ziemlich lebhaften Verdampfung des Oxyds her.

4. Aufklärung der beim Erhitzen von braunem Thallioxyd eintretenden Dunkelfärbung.

Das braune krystalline Thallioxyd färbt sich, wie schon kurz erwähnt wurde, in der Hitze dunkel. In schwachem Grade ist diese Dunkelfärbung schon bei mäſsiger Temperatursteigerung (auf 100° beispielsweise) sichtbar. Sie wird bei höheren Temperaturen immer intensiver, so daſs nach längerem Erhitzen auf 500—600° das vorher braune Oxyd im Aussehen der schwarzen Modifikation gleich wird. Die Dunkelfärbung geht nicht etwa bei der Abkühlung wieder zurück, sondern bleibt bestehen. Als Ursachen der Erscheinung könnten vermutet werden:

1. Reduktion des Thallioxyds,
2. Wasserverlust,
3. Allmähliche Umlagerung in eine schwarze (wahrscheinlich polymere) Modifikation.

Von diesen drei Erklärungsmöglichkeiten fällt die erste weg, weil durch die Versuche in dem Abschnitt 3. bewiesen ist, das das braune krystalline Thallioxyd selbst bei stundenlangem Erhitzen

auf 600° nicht im mindesten reduziert, sondern nur partiell verflüchtigt wird.

Und ebenso kommt auch die zweite Erklärung, die Wasserabgabe, nicht in Betracht, da die Dunkelfärbung auch nach vollständigem durch Erhitzen auf 500° bewirktem Wasserverlust noch weiter zunimmt bei der Steigerung der Temperatur auf 600°.

So bleibt also zur Erklärung nur die dritte Annahme übrig, daſs das braune Oxyd sich bei andauerndem Erhitzen allmählich in eine schwarze Modifikation umlagert mit einer mit der Temperatur wachsenden Geschwindigkeit. Nun liegt natürlich die Vermutung nahe, daſs diese in der Hitze aus der braunen entstehende schwarze Form von Thallioxyd dieselbe ist, die früher[1] ebenso wie die braune auch direkt aus Thallosalz und Hydroperoxyd dargestellt wurde, wenn nur unter etwas modifizierten Versuchsbedingungen, namentlich in der Wärme, gearbeitet wurde. Der Aufschluſs darüber, ob diese Vermutung richtig ist, konnte von Dichtebestimmungen erwartet werden. Denn es ist ja durch die vergleichenden sorgfältigen Ermittelungen des spezifischen Gewichtes in der ersten Abhandlung[2] festgestellt worden, daſs die schwarze Form von Thallioxyd bei 22° nur 5.6 % spezifisch schwerer ist als die braune; als mittlere Dichten ergaben sich nämlich damals 9.65 22°/4° für das braune und 10.19 21°/4° für das schwarze Oxyd. Die Dichtebestimmung wurde wieder in einem MUTHMANNschen Pyknometer mit Xylol als Verdrängungsflüssigkeit und unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaſsregeln ausgeführt, wie damals beschrieben wurde, mit folgendem Ergebnis:

1. 1.311 g eines braunen Thallioxyds, das 2 Stdn. lang auf 520° erhitzt worden war, gaben *d* 22/4° 10.07.
2. 1.311 g eines braunen Thallioxyds, das 2 Stdn. lang auf 520° erhitzt worden war, gaben *d* 23/4° 10.01.
3. 1.271 g eines braunen Thallioxyds, das 24 Stdn. lang auf 520° erhitzt worden war, gaben *d* 22/4° 10.22.
4. 2.152 g eines braunen Thallioxyds, das 24 Stdn. lang auf 520° erhitzt worden war, gaben *d* 22/4° 10.18.

Diese Resultate bestätigen die obige Vermutung, nämlich, daſs die bei andauerndem Erhitzen aus dem braunen Oxyd entstehende schwarze Form die gleiche ist, die früher auf anderem Wege direkt

---

[1] OTTO RABE, *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 432.
[2] Vergl. l. c.

dargestellt wurde. Sie zeigen ferner, dafs zweistündiges Erhitzen auf 520° noch nicht genügt, um das braune Oxyd völlig in die schwarze Modifikation umzulagern. Nach 24stündigem Erhitzen aber ist die Umwandlung vollständig.

Man könnte nun noch einwenden, dafs die bei mehrstündigem Erhitzen über 500° eintretende Steigerung der Dichte des braunen Oxyds von 9.65 auf 10.2 sich durch die bei diesem Erhitzen ebenfalls erfolgende Wasserabgabe erkläre. Aber dieser Einwand ist wohl nicht stichhaltig. Denn der Wasserverlust, der im vorliegenden Falle 0.75 % betrug, kann nach folgender Berechnung den Wert des spezifischen Gewichtes nur von 9.65 auf 9.72 erhöhen:

$$x = \frac{100 \cdot 9.65 - 0.75 \cdot 1}{99.25}$$

Allerdings liegt dieser Berechnung die Annahme zugrunde, dafs der geringe in braunen krystallinen Thallioxyd vorhandene Wassergehalt nicht von chemisch gebundenem Hydratwasser herrührt und dafs daher auch durch die Wasserverjagung keine chemische Änderung des Oxyds bewirkt wird. Und diese Annahme dürfte wohl berechtigt sein, allein schon im Hinblick auf die geringe Menge des von dem Oxyd gebundenen Wassers.

5. Verhalten des schwarzen Thallioxyds bei höheren Temperaturen.

Um dieses festzustellen, waren nur einige Kontrollversuche, gewissermafsen Stichproben, notwendig, da ja im ganzen bisherigen Verlauf der Untersuchung das schwarze Oxyd stets ein analoges Verhalten wie das braune gezeigt hatte. Der Unterschied in den Eigenschaften der beiden Formen von Thallioxyd war immer nur ein gradueller. Das schwarze Oxyd ist die beständigere reaktionsträgere Form.

Das für diese Erhitzungsversuche dienende schwarze Thallioxyd wurde nach der in der ersten Abhandlung angegebenen Methode[1] dargestellt und bis zu seiner Verwendung im Vakuum über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

Bei der Thalliumbestimmung darin lieferten 0.3572 g Substanz 0.5175 g TlJ.

Berechnet für Tl_2O_3: 89.48 % Tl. Gefunden: 89.27 % Tl.

Also auch das schwarze Thallioxyd enthält, wie die Differenz

[1] *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 431.

von 0.21 % im Thalliumgehalt zeigt, und wie ja auch schon früher kurz erwähnt wurde, noch eine geringe Menge Wasser, die allerdings im vorliegenden Fall nur 0.23 % beträgt.

Der Grad der Wasserabgabe wurde nun aber hier nicht ebenso ausführlich und systematisch bei verschiedenen Temperaturen untersucht, wie oben bei dem braunen Oxyd, sondern das schwarze Oxyd wurde direkt auf 500°, d. h. auf die Temperatur erhitzt, in der das braune Oxyd vollständig wasserfrei geworden war. Die Versuchsanordnung war die unter 1. beschriebene.

1. 0.8970 g schwarzes Thallioxyd verlieren
   nach 2stündigem Erhitzen auf 500° 0.0018 g = 0.20 % an Gew.
2. 0.8970 g schwarzes Thallioxyd verlieren
   nach weit. 6stünd. Erhitzen auf 500° —
3. 1.4416 g schwarzes Thallioxyd verlieren
   nach 2stündigem Erhitzen auf 500° 0.0038 g = 0.26 % an Gew.
4. 1.4414 g schwarzes Thallioxyd verlieren
   nach weit. 4stünd. Erhitzen auf 500° —

Das Ergebnis ist das erwartete. Auch das schwarze Oxyd wird bei 500° vollständig wasserfrei.

Berechn. Wassergehalt: 0.23 %. Bei 500° gefundener Gewichtsverlust: 0.20 %; 0.26 %.

Oberhalb von 500° bleibt auch das schwarze Oxyd nicht mehr gewichtskonstant, sondern verdampft mit einer mit der Temperatur wachsenden Geschwindigkeit. Dafs es bei den hohen Temperaturen nicht reduziert wird, kann nicht mehr überraschen, da ja sogar das an sich etwas weniger beständigere braune Oxyd unter den gleichen Bedingungen unzersetzt geblieben war.

6. Schmelzpunkt von Thallioxyd.

Der Schmelzpunkt von Thallioxyd (Tl_2O_3) ist meines Wissens bisher nur einmal bestimmt worden, und zwar von T. Carnelley und L. T. O'Shea[1]. Das originelle Verfahren, nach dem sie dabei arbeiteten, wurde von Carnelley[2] angegeben. Sie erhitzten nämlich geringe Mengen der auf ihren Schmelzpunkt zu untersuchenden Substanz auf einem gewogenen Platinkreuz in der Bunsen-Flamme gerade bis zum beginnenden Schmelzen. Das Kreuz wurde hierauf

[1] *Chem. Soc. Journ.* **45** (1884), 409—410; *Jb.* **1884**, 177.
[2] *Chem. Soc. Journ.* 1 (1876), 489—509; *Jb.* **1876**, 30.

sofort in eine gewogene Menge Wassers von bekannter Temperatur geworfen. Aus der dabei eintretenden Temperaturerhöhung des Wassers wurde dann nach der Mischungsregel die Temperatur des Kreuzes und so auch die des Schmelzpunktes ermittelt. Nach dieser Methode fanden die beiden englischen Forscher als Schmelzpunkt von Thallioxyd 759°.

R. Abegg bemerkt dazu in seinem neuen „Handbuch der anorganischen Chemie" [Bd. III, 444 (1906)], dieser Schmelzpunkt sei zweifellos nicht der von Thallioxyd, sondern wahrscheinlich der von Thalliumoxydul (Tl_2O), da ja nach den bisherigen Untersuchungen die Zersetzung von Thallioxyd in Thalliumoxydul und Sauerstoff schon unter 100° beginne und bei Rotglut vollständig sei.

Die Berechtigung dieses kritischen Zusatzes wird nach meiner Ansicht besonders bestätigt durch eine Arbeit von T. Carnelley selbst und J. Walker,[1] in der sie finden, dafs Thallioxyd (Tl_2O_3), das hergestellt war durch vollständige Entwässerung von Thallioxydhydrat ($Tl_2O_3.H_2O$) bei 230°, zwar beständig ist bis 360°, dann aber zwischen 360° und 440° zu einer Verbindung $3Tl_2O_3.Tl_2O$, die bis 565° beständig bleibt, reduziert wird. Oberhalb 565° soll aber dann ein rascher Verlust von Sauerstoff und Verflüchtigung von Thalliumoxydul eintreten. Und derselbe Carnelley hat vier Jahre vorher den Schmelzpunkt von Thallioxyd zu 759° bestimmt, d. h. also das Thallioxyd auf eine Temperatur erhitzt, bei der es nach seiner eigenen späteren Angabe teilweise oder vollständig zu Thalliumoxydul reduziert sein mufs.

Da nun in der vorstehenden Arbeit wohl endgültig nachgewiesen ist, dafs wenigstens das feinkrystallinische aus Hydroperoxyd und Thallosalzen entstehende Thallioxyd ohne die geringste Zersetzung stundenlang auf 600° erhitzt werden kann, so schien dieses beständige Material geeignet zu sein für eine Neubestimmung des Schmelzpunktes von Thallioxyd. Das von mir benutzte Verfahren zur Schmelzpunktsbestimmung war ein anderes als das der englischen Forscher.

Eine geringe Menge des Thallioxyds kam in ein enges Rohr aus Jenaer Hartglas (lichte Weite ca. 3 mm); in einem zweiten gleichartigen Rohr befand sich das zur Temperaturmessung dienende Thermoelement nach Le Chatelier. Diese beiden Rohre wurden dann unmittelbar nebeneinander im Innern eines geräumigen Hartglasrohres aufgehängt, und zwar so, dafs der Abstand der beiden

[1] *Chem. Soc. Journ.* **53** (1888), 59—101; *Jb.* **1888**, 459.

engen Rohre von der Innenwand der äufseren weiten Rohres überall ca. 5 mm betrug. Das äufsere Rohr wurde dann vorsichtig mit der freien Flamme erhitzt. Der kleine Luftmantel in diesem Apparate genügte, um den Wärmeaustausch wesentlich zu verlangsamen und die Gefahr einer Überhitzung herabzusetzen. Dafs mit diesem einfachen Apparat immerhin einigermafsen brauchbare Resultate erhalten werden können, wurde durch eine damit ausgeführte Kontrollbestimmung des Schmelzpunktes von reinem Aluminium erwiesen, über den die Angaben nach den Tabellen von Landolt-Börnstein ziemlich gut übereinstimmen [Heycock und Neville 654.5° (1895); Holman, Lawrence und Barr 660° (1896); Holborn und Day 657.3° (1900)]. Ich fand 650° ± 10°.

Selbstverständlich wurde zur Schmelzpunktsbestimmung nur das schwarze Thallioxyd genommen, weil ja das braune, wie in vorstehender Arbeit gezeigt wurde, durch Erhitzen in das schwarze umgewandelt wird. Als Mittelwert ergab sich so für den Schmelzpunkt von Thallioxyd 725° ± 10°. Einwandsfrei ist aber diese Messung des Schmelzpunktes auch noch nicht, da sich herausstellte, dafs das Hartglas von dem schmelzenden Thallioxyd angegriffen wird. Wie dann weitere Versuche in dieser Richtung zeigten, konnte überhaupt kein Gefäfsmaterial gefunden werden, das gegen das schmelzende Oxyd genügend widerstandsfähig ist. (Es liegt hier also dieselbe Schwierigkeit vor, der kürzlich R. Schenck und W. Rassbach[1] mit dem Bleioxyd begegneten. Nach diesen Autoren gibt es nämlich auch kein Material, das bei 900° widerstandsfähig gegen Bleioxyd ist.) Diese Unzulänglichkeit des Gefäfsmaterials verhinderte dann auch, exakt festzustellen, ob das Thallioxyd noch ganz unzersetzt schmilzt, was allerdings im Hinblick auf seine völlige Beständigkeit noch bei 600° wahrscheinlich ist.

Wird die schwarzgefärbte Schmelze von Thallioxyd mit dem Gebläse höher auf helle Rotglut (800—1000°) erhitzt, so tritt lebhafte Sauerstoffentwickelung ein. Das Oxyd wird also nun rasch zu Thalliumoxydul (Tl_2O) reduziert. Diese Beobachtung stimmt mit den Angaben von Charles Lepierre[2] überein, der findet, dafs ein Thallioxyd in Gestalt hexagonaler Täfelchen, welches er für eine Atomgewichtsbestimmung des Thalliums durch Zusammenschmelzen von reinem Thallosulfat oder Thallonitrat mit Ätzkali dargestellt hatte, Sauerstoff erst bei heller Rotglut verliert.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **40** (1907), 2192.

[2] *Compt. rend.* **116** (1893), 580.

Es soll an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen werden, dafs von ca. 500° an eine Verdampfung zuerst von Thallioxyd und später von Thalliumoxydul stattfindet, und dafs deshalb aus dem Gewichtsverlust allein keine Schlüsse auf die Zusammensetzung des Rückstandes zulässig sind. Das Thalliumoxydul, das in der Hitze dunkelbraunrot gefärbt ist und beim Abkühlen gelb wird, besitzt einen muscheligen Bruch und haftet aufserordentlich fest am Porzellan. Sein Schmelzpunkt liegt wesentlich höher als der des Oxydes. Es war bei 870° noch ungeschmolzen.

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorstehenden Arbeit sind zusammengefafst die folgenden: Fein krystallines aus Thallosalzen und Hydroperoxyd entstehendes Thallioxyd (Tl_2O_3) enthält tatsächlich, auch nach dem Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz, noch geringe Mengen Wassers, wie schon in den beiden ersten Abhandlungen[1] auf Grund der dort beobachteten kleinen Abweichungen des gefundenen Thalliumgehaltes von dem für Tl_2O_3 berechneten a priori angenommen wurde. Dieses Wasser wurde sowohl indirekt durch den Gewichtsverlust der Oxyde bei dem Erhitzen wie auch direkt durch Auffangen und Wägen im Chlorcalciumrohr bestimmt. Der Wassergehalt betrug im vorliegenden Falle 0.77% bei dem braunen und 0.23% bei dem schwarzen Oxyd. Es ist wohl nicht zulässig, dieses Wasser als ein im gewöhnlichen Sinne chemisch gebundenes (Hydratwasser) anzusprechen. Dagegen spricht schon seine geringe Menge, die in den hier untersuchten Proben nur $^1/_5$ bzw. $^1/_{15}$ derjenigen betrug, die nach der Berechnung bereits für ein Thallioxydmonohydrat ($Tl_2O_3.H_2O$) erforderlich ist (3.79%). Der naheliegende Einwand, dafs durch die vorhergehende Trocknung über Phosphorpentoxyd der Hauptteil des Hydratwassers schon entfernt wird, ist nicht stichhaltig. Denn der Betrag an Wasser, der dadurch entfernt wird, betrug beispielsweise in einem früheren Versuche[2] mit dem braunen Oxyd (also dem an sich etwas wasserreicheren Produkt) auch nur 0.29%. Die beiden Oxydformen werden also gleich bei der Darstellung in einem sehr wasserarmen Zustand gewonnen.

---

[1] Vergl. l. c.

[2] Otto Rabe, *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 429.

Interessant ist nun, wie aufserordentlich fest diese kleinen Wassermengen von dem Oxyd gehalten werden. Gelingt es doch erst durch mehrstündiges Erhitzen bis auf 500°, die letzten Spuren von Wasser auszutreiben. Ein ähnliches Verhalten beobachteten A. FINKELSTEIN[1] am Bariumcarbonat, das erst bei 1000° entwässert wurde, und L. WÖHLER und J. KÖNIG[2] an einem Präparat von Palladiumoxydul, das nach zweistündigem Erhitzen auf 785° noch 0.61 % Wasser enthielt. Im letzteren Falle handelt es sich allerdings um Hydratwasser.

Ist aber das Thallioxyd durch mehrstündiges Erhitzen auf 500° erst einmal vollständig wasserfrei gemacht, so bleibt es auch bei tagelangem Liegen an der Luft in diesem Zustand. Es ist also bemerkenswerterweise nicht hygroskopisch.

An dem braunen Oxyd wurde nun der Grad des Wasserverlustes durch Erhitzen systematisch für eine Reihe von Temperaturen von 110—500° untersucht. Dabei stellte sich heraus, dafs die Wasserabgabe für jede Temperatur einen bestimmten festen Wert hat, der nach 1—2 stündigem Erhitzen auf die betreffende Temperatur immer erreicht war. Weiteres Erhitzen (von 2—24 Stunden Dauer) auf dieselbe Temperatur hatte keine Wirkung mehr. Das Gewicht des Oxyds blieb nunmehr praktisch konstant. Erst wenn die Temperatur gesteigert wurde, trat eine weitere der Temperaturdifferenz entsprechende Wasserabgabe ein.

Besonders auffallend ist, dafs statt vollständiger, wenn auch langsamer, Vertreibung der ganzen gebundenen Wassermenge immer dieser Gleichgewichtszustand eintrat, obwohl das Erhitzen in einem scharf getrockneten Luftstrom vorgenommen wurde, so dafs die Wasserdampftension in dem Gasraum über dem erhitzten Oxyd von dem Zeitpunkt an, indem das von dem Oxyd bei der betreffenden Temperatur abgegebene Wasser entfernt war, praktisch gleich Null war. Dieser Umstand, sowie das Fehlen hygroskopischer Eigenschaft in dem entwässerten Oxyd, lassen wohl auch die Auffassung nicht zu, dafs wir es hier mit im gewöhnlichen Sinne mechanisch anhaftendem Wasser zu tun haben.

Es ist ferner ohne Einflufs, ob das Erhitzen in einem

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 1585.
[2] *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 340.

trockenen kohlendioxydfreien Luftstrom oder einem feuchten mit dem normalen Gehalt an Kohlendioxyd stattfindet.

Des weiteren mufs die grofse Beständigkeit der beiden Oxydformen gegen hohe Temperaturen hervorgehoben werden. Während nämlich nach den bisherigen Anschauungen[1] die Reduktion des Thallioxyds schon bei 100° beginnen soll, wurde hier nachgewiesen, dafs sowohl das braune wie das schwarze Oxyd selbst nach stundenlangem Erhitzen auf die hohe Temperatur von 600° noch vollkommen unzersetzt waren. Dieses unerwartete Resultat erklärt sich vielleicht dadurch, dafs von früheren Autoren[2] zu derartigen Bestimmungen nicht immer Thallioxyd (Tl_2O_3) im strengen Sinne, sondern auch Thallioxydhydrat verwendet wurde, und dafs ferner aus dem Gewichtsverlust des Oxyds beim Erhitzen noch kein Schlufs auf die Zusammensetzung des Rückstandes gezogen werden darf. Diese Arbeit brachte nämlich auch noch das erwähnenswerte Ergebnis, dafs Thallioxyd, welches durch Erhitzen auf 500° völlig entwässert ist, oberhalb von 500° einen weiteren neuen Gewichtsverlust aufweist. Er unterscheidet sich aber von dem unterhalb 500° beobachteten durch Wasserabgabe verursachten prinzipiell dadurch, dafs er auch bei gleichbleibender Temperatur ständig fortschreitet und mit der Temperatur stark anwächst. Aber er beruht eben nicht, wie man ohne weitere nähere Untersuchung begreiflicherweise vermuten könnte und vielleicht teilweise auch wirklich angenommen hat, auf einer Zersetzung oder Reduktion des Thallioxyds, sondern nur auf einer partiellen Verdampfung. Der Rückstand ist aber immer reines unverändertes Thallioxyd.

Auch der Schmelzpunkt von Thallioxyd wurde bestimmt. Als Mittelwert wurde 725° ± 10° gefunden. Diese Zahl ist aber noch nicht einwandsfrei, weil bisher kein Gefäfsmaterial gefunden werden konnte, das gegen schmelzendes Thallioxyd genügend widerstandsfähig ist.

Derselbe Grund, die Unzulässigkeit des Gefäfsmaterials, verhinderte auch eine exakte Entscheidung der Frage, ob Thallioxyd bei seiner Schmelztemperatur noch völlig unzersetzt bleibt. Wahrscheinlich ist das allerdings im Hinblick auf seine vollkommene Beständigkeit noch bei 600°.

---

[1] Vergl. z. B. R. Abegg, Handbuch d. anorg. Ch. III., S. 444, (1906).

[2] Z. B. G. Werther, *Journ. prakt. Chem.* **91**, 385.

Wird die schwarze Schmelze von Thallioxyd über dem Gebläse noch höher auf helle Rotglut (800—1000°) erhitzt, so setzt eine lebhafte Sauerstoffentwickelung ein. Bei diesen Temperaturen wird also das Oxyd rasch zu Thalliumoxydul (Tl_2O) reduziert. Dieses Oxydul ist in der Hitze dunkelbraunrot und bei gewöhnlicher Temperatur gelb gefärbt. Es schmilzt bei wesentlich höherer Temperatur als das Oxyd. Bei 870° war es noch ungeschmolzen. Es hat nach dem Erstarren einen muscheligen Bruch und haftet ungemein fest an dem Porzellan.

Das braune Oxyd färbt sich bei dem Erhitzen dunkel. Diese Dunkelfärbung beginnt schon in mäfsig gesteigerter Temperatur, z. B. 100°, und wird bei höheren Temperaturen immer intensiver, bis das vorher braune Oxyd schliefslich rein schwarz aussieht. Auch diese Erscheinung konnte aufgeklärt werden. Sie beruht nämlich darauf, dafs sich das braune Thallioxyd bei dem Erhitzen allmählich in dieselbe schwarze Modifikation umlagert, die in der ersten Abhandlung unter geeigneten Versuchsbedingungen auch direkt aus Thallosulfat und Hydroperoxyd in alkalischer Lösung dargestellt werden konnte. Die Geschwindigkeit der Umwandlung wächst mit der Temperatur. Eine Probe von braunem Oxyd z. B., die 24 Stunden lang auf 520° erhitzt worden war, war vollständig in die schwarze Modifikation übergegangen. Der Verlauf dieser Umwandlung wurde durch Dichtebestimmungen verfolgt. Schon in den beiden ersten Abhandlungen wurde auf Grund der dort untersuchten Eigenschaften der beiden Formen von Thallioxyd behauptet, dafs die schwarze Form eine polymere ist. Diese Behauptung erfährt nun durch die jetzt festgestellte Tatsache, dafs die braune Form beim Erhitzen langsam in die schwarze übergeht, eine neue Bestätigung.

München, Chem. Labor. d. mineralog. Staatssammlung, Juli 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1907.

Divanadylhypophosphit.

Von

FR. MAWROW.

Die Vanadinsäure löst sich bekanntlich unter Reduktion beim Kochen mit Oxalsäure mit blauer Farbe. Ganz in derselben Weise verläuft die Reduktion mit unterphosphoriger Säure. Versetzt man in Wasser suspendierte Vanadinsäure mit einigen ccm H_3PO_2 unter schwachem Erwärmen, so geht die gelbbraune Farbe der Säure in grüngelblich über und schliefslich löst sie sich mit blaugrünlicher bis blauer Farbe. Aus dieser Lösung schied sich im Exsiccator über H_2SO_4 und $CaCl_2$ nach einigen Stunden eine kleine Menge weifser Kryställchen aus, die sich als Ca-Hypophosphit erwiesen, welche die von mir verwendete H_3PO_2 als Verunreinigung enthielten.

Die freie H_3PO_2 wird gewöhnlich aus $Ca(H_2PO_2)_2$ durch Oxalsäure in grofser Verdünnung abgeschieden, weil in diesem Falle der Niederschlag gut filtrierbar ist. Nach dieser Weise dargestellte unterphosphorige Säure enthielt immer mehr oder weniger grofse Mengen $Ca(H_2PO_2)_2$, selbst wenn die Oxalsäure im Überschufs verwendet wird. Bei den weiteren Versuchen mit Vanadinsäure verwendete ich möglichst gereinigte H_3PO_2 und zwar nach der Weise, dafs die käufliche Säure mit Überschufs von 96 $^0/_0$ igem Alkohol versetzt und einige Stunden stehen gelassen wurde. Die Verunreinigungen schieden sich als $Ca(H_2PO_2)_2$, Oxalsäure usw. ab, die Lösung wurde abfiltriert und bis auf das ursprüngliche Volumen auf dem Wasserbade eingedampft. So gereinigte H_3PO_2 enthielt kaum noch Spuren von Verunreinigungen.

Aus der oben erwähnten blauen Lösung schied sich bei dem weiteren Verdunsten eine blaugrünliche Masse ab, welche unter dem Mikroskop aus blaugrünlichen Kryställchen bestand und wahrscheinlich zu dem regulären System gehören. Die krystallinische Masse

wurde durch Filtrieren von der Mutterlauge befreit und mit Wasser ausgewaschen bis das Waschwasser vollständig farblos durchlief. Die so gewonnene Verbindung ist in kaltem Wasser vollständig unlöslich; im kochenden Wasser löst sie sich sehr wenig mit blauer Farbe. Sie ist weder in kalter noch in kochender Essigsäure löslich. In Oxalsäure, Oxalsäurensalzen löst sie sich beim Erwärmen vollständig mit blauer Farbe auf. In verdünnten HCl, H_2SO_4 und HNO_3 löst sich die Verbindung mit blauer Farbe erst beim Kochen; in konzentrierten HCl und H_2SO_4 beim schwachen Erwärmen; in konzentrierter HNO_3 geht die blaue Farbe noch in der Kälte in grüngelblich über und schliefslich löst sie sich mit gelber Farbe. Übergiefst man die feste Substanz oder die HCl und H_2SO_4-Lösungen mit NaOH, KOH, NH_3 und $Ba(OH)_2$, so scheiden sich gelbe bis braungelbe Niederschläge ab. Beim Erhitzen der Substanz auf Platinblech verpufft sie wie Schiefspulver und läfst eine graugelbe Masse zurück.

Die Substanz bestand aus Vanadin und Phosphor und sie wurde mit der gereinigten, nach der oben beschriebenen Weise, H_3PO_2 mehrere Male dargestellt und analysiert. Für die Darstellung der Verbindung nahm ich gewöhnlich 3—5 g Vanadinsäure, 20—30 ccm H_2O, 40—60 ccm H_3PO_2 und erwärmte über der freien Flamme bis die Vanadinsäure vollständig gelöst war. Die beim Verdunsten der blauen Lösung im Exsiccator über H_2SO_4 und $CaCl_2$ abgeschiedene blaugrünliche Masse wurde mit Wasser gewaschen und auf Filtrierpapier 7—9 Stunden über H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknet.

Da die Trennung des Vanadins von Phosphor mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden und doch wieder nicht ganz genau ist, so mufste ich verschiedene Versuche machen, bis ich zu einem gewissen annähernden Resultat kam. C. Friedheim und M. Szamatólski[1] stellten und analysierten eine Reihe von Vanadinphosphorverbindungen dar, aber die angewandten analytischen Methoden sind in der Dissertation beschrieben, die mir leider nicht zugänglich war. In der mir sonst zugänglichen Literatur konnte ich nirgends eine direkte Trennung der beiden Elemente finden, aufser der Methode von W. Halberstadt.[2] Er empfiehlt die Trennung des Vanadins von Phosphor durch Reduktion der Vanadinsalze mit Oxalsäure bei Gegenwart von Essigsäure und Zusatz von Alkohol zu der kochen-

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1890**, 1530

[2] *Zeitschr. analyt. Chem.* **22**, 1.

den Lösung, wo alles Vanadin ausgeschieden wird, während Phosphorsäure an Kali gebunden in Lösung bleibt. Da ich die Verbindung in Form von Tetraoxyd hatte, so versetzte ich sie mit Kaliumoxalat, und zwar auf 0.1 g Substanz 1 g Oxalat, etwas Essigsäure und erwärmte bis die blaue Substanz vollständig gelöst war; zu der kochenden Lösung setzte ich einen Überschuſs von 96 $^0/_0$ igem Alkohol bis kein Niederschlag mehr entstand. Nach 12 Stunden wurde die Lösung abfiltriert, der Niederschlag einige Male mit Alkohol gewaschen und im heiſsen H_2O gelöst. Die blaue Lösung wurde 3—4 mal mit konzentrierter HNO_3 bis zum Trocknen eingedampft, der Rückstand im verdünnten NH_3 gelöst und nach der bekannten Methode mit Ammoniumchlorid abgeschieden und als V_2O_5 gewogen. Die Zahlen waren niedriger als die der wirklichen Zusammensetzung der Verbindung entsprechen sollten. Es wurden 20.86 $^0/_0$, 21.45 $^0/_0$, 20.55 $^0/_0$ Vanadin gefunden, während nach den gefundenen für P und H_2O $^0/_0$, Vanadin 23.72 $^0/_0$ sein sollte.

Das alkoholhaltige Filtrat sah im so verdünnten Zustande fast farblos aus, aber beim Eindampfen des Alkohols machte sich die blaue Farbe bemerkbar. Nachdem die Lösung bis auf einige ccm eingeengt war, wurde dann 3—4 mal mit konzentrierter HNO_3 bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand war immer gelb gefärbt. Die Phosphorsäure wurde nach dem Auflösen des Rückstandes in verdünntem NH_3 als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und geglüht. Das geglühte $Mg_2P_2O_7$ war oft schwach gelb gefärbt, doch hatte das für P $^0/_0$ kaum eine Bedeutung.

Nachdem die Trennung des Vanadins von Phosphor nach dieser Methode nicht vollständig war, versuchte ich eine andere Methode. Die abgewogene Substanz wurde mit konzentrierter HNO_3 4—5 mal bis zur Trockne eingedampft (sonst ist die Oxydation nicht vollständig) der Rückstand im verdünnten NH_3 gelöst, und erwärmt bis die Lösung vollständig farblos geworden ist. Das Vanadin wurde mit festem NH_4Cl in Überschuſs und dem zweifachen Volumen Alkohol als Ammoniumvanadat abgeschieden. Ohne Alkoholzugabe ist die Abscheidung des Vanadins nicht vollständig. Nach 12 Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert und mit gesättigter NH_4Cl-Lösung gewaschen. Beim Auswaschen des Niederschlages mit NH_4Cl-Lösung wurden die kleinsten Spuren von Ammoniumphosphat gelöst, welche mit Alkohol niedergeschlagen waren. Der Niederschlag wurde durch vorsichtiges Glühen in V_2O_5 verwandelt und gewogen. Das Filtrat wurde durch Eindampfen von dem Alkohol befreit und die

Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und geglüht. Diesmal war das $Mg_2P_2O_7$ vollständig weifs und enthielt keine Spuren von Vanadin. Das Wasser wurde in der Verbindung bestimmt durch Trocknen bei 135—145° C; bei dieser Temperatur sah die Verbindung grünlich aus. Über 150—180° C erleidet die Verbindung eine Zersetzung und geht die Farbe in grau über.

Die Analyse, nach der oben beschriebenen Weise ausgeführt, ergab folgende Resultate:

Angew. Substanz:		Gefunden:
0.1560	0.1610 $Mg_2P_2O_7$	28.8 % P
0.1069	0.1100 „	28.9 „
0.1303	0.1337 „	28.9 „
0.1995	0.2021 „	28.55 „
0.1948	0.1962 „	28.38 „
0.1303	0.0560 V_2O_5	24.08 % V
0.1995	0.0832 „	23.37 „
0.1948	0.0812 „	23.35 „
0.1876	0.0801 „	23.92 „
0.4432	0.0371 H_2O	8.41 % H_2O
0.1464	0.0116 „	7.92 „

Im Mittel: 28.7 % P, 23.68 % V und 8.16 % H_2O.

Die gefundenen Zahlen stimmen recht befriedigend für die Formel $V_2O_2(H_2PO_2)_4 + 2H_2O$.

Ber. für $V_2O_2(H_2PO_2)_4+2H_2O$:	Gefunden:
28.83 % P	28.7 % P
23.72 % V	23.68 % V
8.37 % H_2O	8.16 % H_2O

Es ist wohl kein Zweifel, dafs die Verbindung Divanadylhypophosphit ist und sie entspricht ganz dem Divanadylsulfat, d. h. sie enthält das vierwertige Radikal Divanadyl V_2O_2 und entsteht aus dem Hydroxyd $V_2O_2(OH)_4$ durch Ersatz 4(OH) durch $4H_2PO_2$. Divanadylhypophosphit erleidet eine ganz ähnliche Zersetzung mit KOH, NaOH, NH_3 wie Divanadylsulfat. Divanadylsulfat gibt mit NH_3, KOH, NaOH Ammonium-, Kalium-, Natrium-Dihypovanadate; dieselben Verbindungen gibt auch Divanadylhypophosphit. Da die Verbindung in H_2O schwer löslich ist, so übergofs ich die feste Substanz mit NH_3 und zerrieb sie gut. Nach einigen Stunden wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Alkohol gewaschen; in H_2O ist er leicht löslich, bis die alkoholische Reaktion verschwindet. Die Verbindung auf Filtrierpapier über H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknet,

sah braun aus, in H_2O ist sie mit brauner Farbe löslich und durch Ammoniak wieder fällbar.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angew. Substanz:		Gefunden:
0.1106	0.0927 V_2O_5	46.96 % V
0.1452	0.0112 NH_3	8.16 % NH_4

Ber. für $(NH_4)_2V_4O_9 + 3H_2O$:	Gefunden:
46.57 % V	46.96 % V
8.21 % $(NH_4)_2$	8.16 % $(NH_4)_2$

Ganz nach derselben Weise behandelte ich Divanadylhypophosphit mit KOH und NaOH wie mit NH_3, und die Analyse der erhaltenen Verbindungen ergab Zahlen, die dem Kalium- und Natrium-Dihypovanadat entsprachen.

Sophia (Bulgarien), Chem. Staatslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1907.

Über die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Aluminiumhaloide.

I. Mitteilung.

Von

A. von Bartal.

Die Einwirkung von Phosgen auf Aluminiumchlorid wurde von E. Baud untersucht.[1] Er löste Aluminiumchlorid in flüssigem Phosgen auf und erhielt auf diese Weise mehrere Doppelverbindungen von der Zusammensetzung: $2\,AlCl_3.5COCl_2$; $2\,AlCl_3.3\,COCl_2$; $4\,AlCl_3.COCl_2$ usw.

Die Einwirkung auf Aluminiumbromid wurde, allerdings nur ganz oberflächlich von Besson studiert,[2] als er nach einer Darstellungsmethode für Kohlenoxybromid suchte. Nach seinen Angaben[3] entstehen auch hierbei Doppelverbindungen, jedoch keine Kohlenoxybromide. Genauer hat er die entstandenen Produkte nicht untersucht.

Da in dieser Richtung hin weitere Veröffentlichungen nicht erschienen sind, stellte ich mir die Aufgabe, die Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Aluminiumbromid, Aluminiumjodid und Aluminiumfluorid genau zu untersuchen. Im folgenden möchte ich vorläufig die Resultate der Versuche mit Aluminiumbromid veröffentlichen, welche zum Abschlufs gebracht werden konnten, über die Einwirkung auf Aluminiumjodid gedenke ich in kurzem ebenfalls Mitteilung machen zu können.

Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Aluminiumbromid.

Das zu den nachstehenden Versuchen verwendete Aluminiumbromid wurde nach G. Gustavson dargestellt,[4] indem über Aluminium-

---

[1] *Compt. rend.* **140**, 1688—89.

[2] *Compt. rend.* **120**, 190—92.

[3] *Compt. rend.* **120**, 190—92.

[4] *Journ. prakt. Chem.* [2] **63**, 110—112.

blechstücke, welche sich in einer Röhre befanden, Bromdampf geleitet wurde. Das erhaltene, von den nicht angegriffenen Aluminiumstücken sorgfältig getrennte Produkt ist von anhaftendem Brom braun gefärbt. Eine Reinigung durch Sublimation erwies sich jedoch als nicht notwendig, deshalb wurde dieses Produkt ohne weiteres zu den Versuchen verwendet.

Es zeigte sich nun, daſs der Gang der Reaktion ein verschiedener ist, je nachdem das Aluminiumbromid, oder aber das Kohlenoxychlorid während der Reaktion im Überschuſs vorhanden ist.

a) Aluminiumbromid im Überschuſs.

100 g Aluminiumbromid wurden in einem Fraktionierkolben im lebhaft siedenden Wasserbade zum Schmelzen gebracht und in die Flüssigkeit Phosgen, welches vorher eine Waschflasche mit Schwefelsäure passierte, in raschem Strome eingeleitet. Die Ableitungsröhre des Kolbens stand mit einem zweiten Fraktionierkolben in Verbindung, welcher mit einer Kältemischung von Eiskochsalz gekühlt war. Die Reaktion geht glatt von statten; in der gekühlten Vorlage sammelt sich eine braunrote Flüssigkeit an. Nach und nach wird der Inhalt des Siedegefäſses vollständig fest. Sobald flüssige Anteile nicht mehr vorhanden sind, unterbricht man den Phosgenstrom,[1] stellt das Wasserbad beiseite und läſst den Kolbeninhalt erkalten.

Das in der gekühlten Vorlage verdichtete Destillat ist dunkelrot und raucht an der Luft. Es destilliert fast konstant bei 58 bis 60° über und hinterläſst ein wenig festen Rückstand, welcher aus mit hinübergerissenem Aluminiumbromid besteht. Das Destillat enthält zum gröſsten Teile freies Brom, daneben ganz wenig Kohlenoxybromid, welches aus gröſseren Mengen des Destillates, durch Schütteln mit Quecksilber bis zum Farbloswerden und abdestillieren, auch rein erhalten werden kann. Näheres über die Reindarstellung und Eigenschaften dieses Körpers in meiner Abhandlung: „Über das Kohlenoxybromid“.[2]

Der Inhalt des Siedegefäſses ist eine rotbraune, strahlig-krystal-

---

[1] Um mit kleineren Mengen Phosgen bequem und unbelästigt durch seinen Geruch experimentieren zu können, benutzt man zweckmäſsig die von mir konstruierte „Einschmelzflasche mit Hahn für leicht verdichtbare Gase“, *Ch. Z.* **39** (1907).

[2] *Lieb. Ann.* **345**, 335—58.

linische Masse, welche an der Luft raucht und zerfließt; sie enthält noch etwas freies Brom und riecht ein wenig nach Phosgen.

Die eine Hälfte dieses Reaktionsproduktes wurde im Vakuum der Sublimation unterworfen.[1] Hierbei entweicht zuerst das anhaftende Brom, dann bei 110—120° sublimiert der größte Teil der Substanz in kleinen, ziegelroten Blättchen über. Ein wenig Rückstand bleibt als grauweiße Masse zurück, welche auch beim Glühen nicht sublimiert und nicht schmilzt; sie besteht aus Aluminiumoxyd, dessen Bildung von einer geringen Zersetzung herrührt. Das Sublimat wurde zur Analyse gebracht:[2]

0.5825 g Subst.: 1.5462 AgCl + AgBr; 0.6092 AgBr, 0.9370 AgCl; 0.1635 Al_2O_3.

Gefunden	Br: 44.5,	Cl: 39.8,	Al: 14.9.
Berechnet für $AlCl_2Br = 176.6$:	„ 45.0,	„ 39.8,	„ 15.2.

Das Aluminiumchlorobromid stellt hellziegelrote, kleine Krystallblättchen dar, welche an der Luft rauchen und zerfließen. Es löst sich in Wasser unter Wärmeentwickelung, jedoch nicht so stürmisch wie Aluminiumbromid zu einer schwachgelblichen, klaren Flüssigkeit auf. In einem Vakuum von 15—20 mm sublimiert es fast unzersetzt bei 110—120°, unter gewöhnlichem Drucke bei 130—135°, wobei aber schon eine teilweise Zersetzung stattfindet. Im offenen Rohre schmilzt es nicht, sondern sublimiert unter Zersetzung; rasch auf Rotglut erhitzt, zersetzt es sich beinahe vollständig in Aluminiumoxyd, Chlor und Brom.

Im zugeschmolzenen Röhrchen schmilzt es bei 142—143°.

Das Aluminiumchlorobromid verhält sich also ähnlich wie Aluminiumchlorid, d. h. sein Schmelzpunkt liegt höher als sein Sublimationspunkt.

Die zweite Hälfte des Reaktionsproduktes wurde in viel Wasser unter Eiskühlung gelöst, wodurch eine schmutzigbräunliche, trübe Flüssigkeit entstand. Beim Erhitzen bis zum Sieden klärt sich diese, indem sich ganz geringe Mengen eines dunkelbraunen, flockigen Niederschlages abscheiden. Die fast farblose, klare Lösung wurde

---

[1] Die Sublimation wurde in dem Apparat für Vakuumsublimation von R. Kempf, *Ch. Z.* 100 (1906), ausgeführt.

[2] Das Auflösen geschah direkt in einer mit Salpetersäure angesäuerten, stark verdünnten Silbernitratlösung; zur Kontrolle wurde in einer zweiten Probe die Halogenbestimmung im zugeschmolzenen Rohre nach Carius ausgeführt, welche mit dem ersteren gut übereinstimmende Resultate lieferte.

abfiltriert und der braune Rückstand nach dem Auswaschen mit Wasser bei 100° getrocknet. Von der in trockenem Zustande schwarzbraunen Substanz wurde jedoch so wenig erhalten, dafs sie weder vom Filter getrennt, noch zur Analyse gebracht werden konnte. Die klare Lösung wurde siedend eingeengt, dann auf dem Wasserbade bei 70—80° sehr vorsichtig, zuletzt unter Umrühren mit einem Glasstabe, vollends eingedampft. So resultiert ein hellrosenrotes bis gelbliches Krystallpulver, dessen Volumen etwa das anderhalbfache, bis doppelte der ursprünglichen Substanz beträgt. Die Analyse ergab folgende Werte:

0.6290 g Subst.: 1.0236 AgBr + AgCl; 0.4035 AgBr, 0.6201 AgCl; 0.1125 Al_2O_3.

	Br	Cl	Al
Gefunden	Br: 27.3,	Cl: 24.4,	Al: 9.5.
Berechn. für $AlCl_2Br + 6H_2O = 283.9$:	„ 27.9,	„ 24.7,	„ 9.4.

Das Aluminiumchlorobromid-Hexahydrat bildet schwachgefärbte, mikroskopische Krystalle, welche an Glas ein wenig haften; sie rauchen nicht an der Luft, ziehen jedoch langsam Wasser an und zerfliefsen nach einiger Zeit. Die Verbindung schmilzt weder im offenen, noch im zugeschmolzenen Rohre, verhält sich also genau wie das $AlBr_3 + 6H_2O$; beim starken Erhitzen gibt sie unter Zersetzung Wasser ab. Sie ist in Wasser ohne merkliche Wärmeentwickelung klar löslich zu einer schwachgelblichen Flüssigkeit, welche beim vorsichtigen Eindampfen wieder das Hexahydrat liefert.

Wird das sublimierte Aluminiumchlorobromid in Wasser gelöst und die Lösung eingedampft, so erhält man ebenfalls das Hexahydrat.

Auf Grund obiger Beobachtungen mufs die Reaktion im Sinne nachstehender Gleichung verlaufen:

$$AlBr_3 + COCl_2 = AlCl_2Br + CO + Br_2.$$

In statu nascendi bildet sich wahrscheinlich hauptsächlich Kohlenoxybromid, welches aber bei 100° wieder gröfstenteils in Kohlenoxyd und Brom zersetzt wird; deshalb enthält das Destillat nur ganz geringe Mengen dieses Körpers. Die Ausbeute an reinem Aluminiumchlorobromid beträgt ca. 80% der Theorie; die Menge des verbrauchten Phosgens entspricht fast genau der berechneten. Die Reaktion verläuft also nahezu quantitativ.

b) Kohlenoxychlorid im Überschufs.

In einem Rundkolben von 250 ccm Inhalt und etwa 30 cm Halslänge wurde unter Anwendung einer Kältemischung 25 g flüssiges

Kohlenoxychlorid hineingebracht. Der Kolben ist mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen, in dessen eine Bohrung eine dünne, kurze, beiderseits offene Glasröhre als Ableitungsröhre, in dessen andere Bohrung ein weites, 30 cm langes Rohr befestigt wird; dieses weite Rohr ist mit Hilfe eines 10 cm langen, guten Kautschukschlauches mit einem Kölbchen verbunden, welches 25 g fein pulverisiertes Aluminiumbromid enthält. Um während der Reaktion die Kugel des Kolbens nicht kühlen, und trotzdem kein Kohlenoxychlorid verlieren zu müssen, wurde der Kolbenhals in seiner ganzen Länge mit einer Kältemischung von Eis und Kochsalz umgeben. Hierzu benutzt man zweckmäſsig ein gröſseres, hohes Präparatenglas mit abgesprengtem Boden, welches man durch Vermittelung eines durchbohrten Korkes dicht oberhalb der Kolbenkugel an dessen Halse befestigt und mit der Kältemischung füllt.

Nun wurde das Aluminiumbromid, durch vorsichtiges Neigen und Schütteln des Kölbchens, in kleinen Portionen nach und nach zu dem Phosgen gegeben. Die Reaktion ist ziemlich lebhaft; das Aluminiumbromid löst sich in dem Phosgen auf, die Flüssigkeit gerät ins Sieden und färbt sich braun. In kurzer Zeit ist die Reaktion beendet, indem das Reaktionsprodukt zu sieden aufhört. Es wurde in einen Fraktionierkolben gegossen (ein fester Rückstand ist nicht vorhanden) und am Wasserbade destilliert. Bei 15° tritt plötzlich eine Zersetzung ein: unter stürmischem Aufbrausen ging Kohlenoxychlorid über, das durch etwas Brom gefärbt war, dann stieg die Quecksilbersäule langsam bis 56°, während eine rotgelbe, durchsichtige Flüssigkeit überdestillierte. Im Siedegefäſs blieben gröſsere Mengen einer gelblichen Masse zurück, welche sich als Aluminiumchlorid (durch etwas Brom verunreinigt) erwies.

Das Destillat wurde im Wasserbade fraktioniert und die Fraktionen bis 20°, von 20—45° und von 45° bis etwa 59° gesondert aufgefangen; der gröſste Teil destilliert bei 20—45° über. Die erste Fraktion (bis 20°) bestand gröſstenteils aus unverändertem, durch Brom gefärbtem Kohlenoxychlorid; die dritte Fraktion (45 bis 59°) aus Brom. Die zweite Fraktion (20—45°) enthielt ebenfalls sehr viel Brom, wurde aber beim Schütteln mit Quecksilber allmählich heller, bis schlieſslich 2—3 ccm einer farblosen Flüssigkeit zurückblieben, welche bei etwa 25° siedete. Dieses niedrigsiedende Reaktionsprodukt erwies sich als das bis jetzt nicht in reinem Zustande erhaltene Kohlenoxychlorobromid.

c) Darstellung von Kohlenoxychlorobromid COClBr.

BESSON[1] will Kohlenoxychlorobromid (neben Kohlenoxybromid) bereits durch Einwirkenlassen von Borbromid auf Phosgen unter Druck erhalten und in reinem Zustande als eine bei 36—38° siedende Flüssigkeit isoliert haben. BROCHET[2] konnte aber nach diesem Verfahren weder das Kohlenoxybromid, noch das Chlorobromid erhalten und ich machte die gleiche Erfahrung.[3] Aus dem Nachstehenden ist ersichtlich, daſs das reine Kohlenoxychlorobromid einen erheblich niedrigeren Siedepunkt hat wie ihn BESSON bei seiner Verbindung fand, wodurch abermals bestätigt wird, daſs der Körper, den BESSON für das Chlorobromid hielt, nicht die reine Verbindung, sondern im besten Falle nur ein Gemenge dieser mit höhersiedenden Bestandteilen war.

Zu der Darstellung nimmt man die Ausgangsmaterialien in demselben Mengenverhältnis wie oben angegeben; man gibt in eine mit Eiskochsalzmischung gekühlte Bombenröhre 25 g Phosgen und dann nach und nach 25 g fein pulverisiertes Aluminiumbromid. Nachdem sich alles gelöst und die anfangs ziemlich lebhafte Reaktion nachgelassen hat, schmilzt man die Röhre zu und erhitzt 7—8 Stunden auf 140—145°. Aus dem Ofen herausgenommen, bildet das Reaktionsprodukt eine rotbraune, helldurchsichtige Flüssigkeit, welche in eine Kältemischung gestellt, erstarrt und herausgenommen bei etwa 2—3° schmilzt. Das Reaktionsprodukt wird aus einem Fraktionierkolben am Wasserbade abdestilliert, wobei der flüssige Bestandteil bei 40—42° vollständig übergeht, während im Siedegefäſs Aluminiumchlorid zurückbleibt. Das Destillat wird fraktioniert und die bei 20—40° übergehenden Anteile gesondert aufgefangen. Sie bilden eine rote, durchsichtige, leichtbewegliche Flüssigkeit, welche mit Quecksilber geschüttelt, sich allmählich entfärbt. Die farblose Flüssigkeit destilliert bei 22—25° und enthält noch Spuren von Phosgen. Um auch diese Spuren vollständig zu entfernen, fraktioniert man das Produkt noch einmal und fängt die bei 24.5—25.5° übergehenden Anteile auf.

Die Analyse dieses Produktes ergab folgende Werte:

0.4465 g Substanz: 1.0232 AgCl + AgBr = 0.8859 AgCl; 0.5795 AgBr, 0.4737 AgCl.

---

[1] *Compt. rend.* **120**, 190—92.

[2] *Bull. soc. chim.* [3] **17**, 224.

[3] *Lieb. Ann.* **345**, 335—53.

0.5030 g Substanz: 0.1522 g CO_2, Spuren von H_2O.

Gefunden . . . . Br: 55.2, Cl: 24.5, C: 8.2.
Berechnet für COClBr = 142.3: „ 55.7 „ 24.7, „ 8.3.

Bestimmung der Dampfdichte:

0.4535 g Substanz: 79.6 ccm bei 22° und 758 mm.
Gefunden: 4.91. Berechnet für COClBr = 142.3: 4.94.

Das Kohlenoxychlorobromid ist eine farblose, bis schwach gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit, mit einem äufserst unangenehmen, scharfen Phosgengeruch. An der Luft raucht es nicht, zieht jedoch Wasser an und trübt sich; am Sonnenlicht färbt es sich gelblich. Die reine Verbindung siedet bei 25° unzersetzt und hat bei 15° das spezifische Gewicht 1.82. Im allgemeinen besitzt es ganz ähnliche Eigenschaften wie Kohlenoxychlorid und Kohlenoxybromid, ist aber beständiger als letzteres. Bei 100° zersetzt es sich noch nicht und wird von Quecksilber selbst bei Siedehitze nicht angegriffen; Antimon hingegen wirkt auf ihn ein. Mit Dimethylanilin reagiert es stürmisch unter Bildung von Krystallviolett.

Ist also während der Reaktion Phosgen im Überschufs vorhanden, so nimmt diese den folgenden Gang:

$$AlBr_3 + 3COCl_2 = AlCl_3 + 3COClBr.$$

Zuerst bildet sich hierbei bestimmt eine Doppelverbindung, entweder von Aluminiumbromid mit Phosgen, oder Aluminiumchlorid mit Phosgen bzw. Kohlenoxychlorobromid, welches sich aber beim Destillieren des Reaktionsgemisches bei 15° wieder zersetzt. Da das Kohlenoxychlorobromid beständiger ist als das Kohlenoxybromid, zerfällt es nicht wieder und kann daher aus dem Reaktionsprodukt gewonnen werden. Die Ausbeute an reinem Kohlenoxychlorobromid beträgt bis 50 % der Theorie.

Berlin, Anorgan. Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1907.

Mineralogisch-chemische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

II.

Über die Darstellung einiger Silicate.

Von

GERH. STEIN.

Zur Darstellung von Silicaten hat man gewöhnlich nicht die betreffenden Metalloxyde mit Kieselsäureanhydrid zusammengeschmolzen, sondern man fügte zu jenen Gemischen noch den einen oder anderen Mineralisator, wie CaF_2, $CaCl_2$, Na_2CO_3, NaCl etc., hinzu. Durch einen solchen Zusatz bezweckte man, zum Teil unbewufst, sowohl den Silicatschmelzpunkt so weit wie möglich herabzudrücken, als auch die Krystallisationsgeschwindigkeit des Silicats zu erhöhen, und das Silicat in möglichst gut ausgebildeten, untereinander nicht verbundenen Krystallen zu erhalten.

KULTASCHEFF[1], ALLEN und DAY[2] haben das Calciummetasilicat durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Mengen von CaO und SiO_2 im Platintiegel dargestellt.

Die Anwendung von Platintiegeln ist jedoch mit verschiedenen Nachteilen verknüpft. Zunächst hält es äufserst schwer, eine Silicatschmelze ohne Verletzung des Tiegels aus diesem zu entfernen. Ferner lassen sich die oberhalb 1700° aus ihren Komponenten zusammenschmelzenden Silicate überhaupt nicht im Platintiegel darstellen.

Daher hat Herr Professor G. TAMMANN nach verschiedenen Vorversuchen durch die Firma Gebrüder SIEMENS in Charlottenburg Probierzylinder aus Kohle anfertigen lassen, durch deren Erhitzung im elektrisch geheitzten Kohlerohr es leicht ist, die zu untersuchenden Stoffe auf 2100° zu erhitzen, wobei eine Temperaturbestimmung mit dem optischen Pyrometer möglich ist.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 187.

[2] *Am. Journ. Science* 21, Febr. 1906.

Der durch Pressung hergestellte Probierzylinder aus Kohle ist an der inneren und äufseren Oberfläche von einer besonders dichten Kohleschicht bedeckt. Hierdurch wurde das Einsaugen der Schmelze in die Kohle, welches bei jenen Vorversuchen, zu denen durch Ausbohren von Kohle hergestellte Schiffchen und Röhren verwendet wurden, stattfand, vollständig vermieden.

Dieses mir von Herrn Prof. Tammann empfohlene Verfahren habe ich im folgenden auf seine praktische Anwendbarkeit geprüft. Man wird sich überzeugen, dafs es in dieser Weise möglich ist, eine grofse Anzahl von Silicaten leicht und mit ganz geringen Kosten herzustellen.

1. Über das Schmelzen des Quarzes.

Erhitzt man 5 g Quarz im oben beschriebenen Probierzylinder aus Kohle, so kann durch Bestimmung mit dem Pyrometer von Wanner und gleichzeitiges Tasten mit einem Kohlestäbchen festgestellt werden, dafs SiO_2 bei 1600° zähflüssig und bei 1750° dünnflüssig wird. Oberhalb 1750° steigen weifse Dämpfe aus der Schmelze auf, die sich an den Wänden des Kohlezylinders kondensieren. Der Quarz sublimiert also bei dieser Temperatur, und zwar so schnell, dafs nach Verlauf einer halben Stunde sich 3.5 g verflüchtigt hatten.

Zersägte man das Kohlerohr nach dem Abkühlen seiner Länge nach, so konnte man auf der Innenfläche des Rohres deutlich drei Ringe in verschiedener Höhe des Rohres unterscheiden.

Dicht über dem geschmolzenen SiO_2 befand sich ein weifser Beschlag, der aufser Kieselsäure noch Kalk enthielt. Dann folgte weiter höher ein bedeutend breiterer Ring, welcher von einem Beschlag, bestehend aus einer dünnen Haut glasiger SiO_2, bedeckt war, und oberhalb dieses Beschlages befand sich noch ein äufserst lockeres, weifses Sublimat, das ebenfalls aus reinem SiO_2 bestand. Dieses Sublimat bestand aus kleinen, doppelbrechenden Krystallen, deren spezifisches Gewicht sich nach der Schwimmethode in einer Lösung von Methylenjodid in Benzol zu 2.4 ergab, die Krystalle sind also als Tridymit anzusprechen.

Das spezifische Gewicht des glasigen Sublimats betrug 2.28 und unterschied sich von dem der im untersten Teile des Kohlerohres befindlichen, geschmolzenen Kieselsäure nicht.

Die geschmolzene, mit zahllosen Bläschen durchsetzte Kieselsäure krystallisiert bei noch so langsamer Abkühlung, auch wenn

die Temperatur von 1700° auf 1500° innerhalb einer Stunde sank, nicht.

2. Über den Umwandlungspunkt des Quarzes.

Bereits E. Mallard und H. le Chatelier[1] haben festgestellt, daſs der Quarz bei 570° eine diskontinuierliche Ausdehnung erleidet, mit der eine diskontinuierliche Änderung des Drehungswinkels der Polarisationsebene und der Doppelbrechung verbunden ist.

Später wurde die Temperatur dieser diskontinuierlichen Ausdehnung von R. v. Sahmen und G. Tammann[2] mit Hilfe eines selbstregistrierenden Dilatographen bei 500—550° gefunden.

Die Beobachtungen über die diskontinuierlichen Änderungen der Eigenschaften des Quarzes wurden bisher nur bei steigender Temperatur ausgeführt; es ist somit die Frage, ob hier eine reversible Umwandlung vorliegt, noch nicht entschieden.

Daher wurde nun versucht, den Umwandlungspunkt durch Aufnahme von Erhitzungs- und Abkühlungskurven festzustellen.

Diese Methode konnte angewandt werden, weil die Umwandlungswärme des Quarzes nicht ganz unbedeutend ist. Bei Anwendung von 100 g festgestampftem Quarzsand war ein deutlicher Haltepunkt auf der Erhitzungs- und Abkühlungskurve zu beobachten. Die Kurven wurden von ein und derselben Sandmenge je 4 mal aufgenommen, wobei sich jedesmal der Haltepunkt bei 552° mit einer Dauer von 25 Sekunden zeigte. Dieselben Erscheinungen traten bei Sandsteinstücken von 600—1000 g auf, in welche man zur Aufnahme der Lötstelle des Thermoelementes ein Loch gebohrt hatte, das nachher mit Sand wieder ausgefüllt wurde. Auch hier fand sich der Haltepunkt bei 552°.

Es ist somit sicher, daſs der Sand bei 552° eine reversible Umwandlung erleidet, die auch durch mehrmaliges Erhitzen derselben Substanz nicht beeinfluſst wird.

Die Methode, den Umwandlungspunkt des Quarzes mittels der Erhitzungs- und Abkühlungskurve zu bestimmen, ist äuſsert bequem, da sie sich auf pulverförmiges Material, wie Sand, anwenden läſst, während le Chateliers sowie v. Sahmen und Tammanns Methoden nur auf Quarzstücke von bestimmter Form angewandt werden können.

Ferner wurden Erhitzungs- und Abkühlungskurven von einer

---

[1] *Bull. min.* **13** (1890), 128.

[2] *Ann. Phys.* Vierte Folge, **10** (1903).

Menge von 250 g Chalcedon aufgenommen, und bei 3 maliger Wiederholung jedesmal ein Haltepunkt bei 173° mit einer Zeitdauer von 20—30 Sekunden gefunden.

LE CHATELIER[1] fand für Chalcedon, geglüht, eine diskontinuierliche Änderung der Ausdehnung bei 215°.

Für Feuerstein[2] konnte selbst bei einer Menge von 500 g ein Umwandlungspunkt zwischen 100° und 600° nicht aufgefunden werden.

3. Die Metasilicate der alkalischen Erden, des Zinks, Mangans und Eisens.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Metasilicate der alkalischen Erden, des Zinks, Mangans und Eisens dienten die Carbonate oder die Hydroxyde, welche durch starkes Glühen in die entsprechenden Oxyde übergeführt wurden. Im Glührückstand wurde der Gehalt an Oxyd durch Titration bestimmt, worauf äquivalente Mengen des Oxyds und reinen staubfeinen Quarzsands abgewogen und innig vermengt wurden.

Bei den Versuchen mit den alkalischen Erden, dem Mangan und dem Eisen wurden etwa 5 g des Gemenges im Probierzylinder aus Kohle zusammengeschmolzen. Der Probierzylinder besafs eine Länge von 12 cm und einen inneren Durchmesser von 1.5 mm, so dafs jene Menge der Mischung etwa $^1/_3$ Volum des Zylinders einnahm.

$ZnSiO_3$ wurde, da es Porzellan nicht angreift, in einem Porzellanzylinder dargestellt, um die Reduktion des ZnO zu vermeiden.

Die Temperatur wurde, aufser bei $BeSiO_3$, bis etwa 1600° gesteigert, um eine vollkommen dünnflüssige Schmelze zu erhalten. Alsdann wurden mittels des Thermoelementes zur Bestimmung des Schmelzpunktes die Abkühlungskurven aufgenommen. Zur Bestimmung der Abkühlungskurven von $SrSiO_3$, $BaSiO_3$ und $ZnSiO_3$ konnte das Porzellanschutzrohr[3] des Thermoelementes direkt in die Schmelze eingeführt werden, denn die Schmelzen dieser Silikate benetzen wohl das Porzellanrohr, wirken aber sonst nur sehr langsam auf dasselbe ein. Ca- und $MgSiO_3$ jedoch fressen das Porzellanrohr von 0.5 mm Dicke in weniger als einer halben Minute durch. Deshalb wurde bei Aufnahme der Abkühlungskurven dieser Silicate das Rohr mit

[1] *Compt. rend.* 111 (1890), 123—126.

[2] Feuerstein von Helgoland.

[3] Ein unglasiertes Porzellanrohr von 0.5 mm Wandstärke aus der Berliner Manufaktur.

einer Paste von 2 mm Dicke aus Graphit und Teer geschützt. Bei $MnSiO_3$ und $FeSiO_3$ war auch die Paste nutzlos, denn diese beiden Silicate greifen das Porzellanrohr trotz dieser Schutzvorrichtung zu stark an.

Mittels des Thermoelementes wurden aus Abkühlungskurven die Schmelztemperaturen von $MgSiO_3$ bei 1565°, von $CaSiO_3$ bei 1512°, von $SrSiO_3$ bei 1287°, von $BaSiO_3$ bei 1368.5° und von $ZnSiO_3$ bei 1429° gefunden.[1]

Allen und Day[2] fanden den Schmelzpunkt des $CaSiO_3$ ebenfalls bei 1512°.

Für $BeSiO_3$ konnte der Schmelzpunkt mit dem Thermoelemente nicht bestimmt werden, da er zu hoch liegt. Es war nur möglich, sich mit Hilfe eines Kohlenstäbchens von der abnehmenden Viscosität der Schmelze zu überzeugen und durch gleichzeitiges Photometrieren mittels des Wanner-Pyrometers festzustellen, daſs die Schmelze oberhalb 2000° dünnflüssig wird. Auf dieselbe Weise wurde auch ermittelt, daſs $MnSiO_3$ zwischen 1470° und 1500° sowie $FeSiO_3$ zwischen 1500° und 1550° dünnflüssig werden.

Vor Erreichung des Schmelzpunktes beobachtete man bei den Mischungen ein starkes Zusammensintern; wurde der Schmelzpunkt um etwa 50° überschritten, so stiegen weiſse Dämpfe aus der dünnflüssigen Schmelze auf, die sich in den oberen kälteren Teilen des Kohlenrohres kondensierten.

Das Kondensat enthielt sowohl SiO_2 als auch das betreffende Oxyd.

Die Metasilicate des Ca, Sr, Ba, Mn und Fe sind bei langsamem Abkühlen leicht krystallisiert zu erhalten. Bei schnellem Abkühlen erstarrte als Glas nur $BaSiO_3$ und $MnSiO_3$; $CaSiO_3$ konnte glasig nur bei sehr schnellem Abkühlen, durch Abschrecken des Kohlenrohres in kaltem Wasser, erhalten werden. $MgSiO_3$ und $FeSiO_3$ wurde teils krystallisiert, teils glasig beim Eingieſsen der flüssigen Schmelze in kaltes Wasser erhalten. Die oberste Schicht, die mit Wasser zuerst in Berührung kam, erstarrte zu Glas, das übrige krystallisierte. Dagegen war $SrSiO_3$ überhaupt nicht glasig zu erhalten; nicht einmal durch Abschrecken der flüssigen Schmelze in Wasser. Diese Operation lieferte ein Konglomerat von lose zusammenhängenden, stark doppelbrechenden Krystallen.

---

[1] Das Thermoelement war mittels des Schmelzpunktes von Gold 1064° und Nickel 1484° geeicht.

[2] *Am. Journ. Science* 21, Febr. 1906.

Ebensowenig konnte $BeSiO_3$ in den amorphen Zustand übergeführt werden; freilich war hier ein Abschrecken unmöglich, da die Schmelze sich so schnell abkühlte, daſs sie bereits erstarrte, ehe man den Kohlenzylinder ganz aus dem elektrischen Ofen entfernt hatte.

Zinkmetasilicat erstarrte leichter glasig als krystallisiert. Krystalle erhielt man nur, wenn die Schmelze während der Abkühlung durch Rühren in beständiger Bewegung gehalten wurde. Kühlt man das Silicat ohne Rühren langsam ab, so ergibt sich eine weiſse porzellanähnliche Masse, die sich im Zustande der Entglasung befindet und eine Unzahl von Krystallkernen enthält.

Die Metasilicate des Be und Ba bestanden, wie die Untersuchung der Dünnschliffe ergab, aus einem Konglomerat von Krystallkörnern. Doch sind die Krystalle des ersteren äuſserst klein, während bei dem letzteren unter dem Polarisationsmikroskope deutlich zwei Krystallarten, von denen die eine stark, die andere schwach doppelbrechend ist, zu erkennen waren. Die Krystallkörner der letzteren sind bei weitem die gröſseren. Ebenso besteht das krystallisierte $ZnSiO_3$ aus zwei Krystallarten, aus fächerförmig angeordneten, länglichen Krystallsäulen und einer körnigen, doppelbrechenden Masse. Das Magnesiummetasilicat krystallisiert in kurzen, vielfach pyramidenartig zugespitzten Säulchen, ähnlich dem in der Natur vorkommenden Enstatit, während $CaSiO_3$ kleine Täfelchen bildet. Das langsam abgekühlte $SrSiO_3$ besteht aus langgestreckten Prismen und kleineren Körnern; das schnell abgekühlte $SrSiO_3$ tritt in groſsen und kleinen Krystallkörnern auf. Beide Strontiumsilicate sind stark doppelbrechend. $MnSiO_3$ krystallisiert nadelförmig, $FeSiO_3$ bildet Sphärokrystalle.

Die Farbe der so dargestellten Silicate ist, auſser beim $ZnSiO_3$, $MnSiO_3$ und $FeSiO_3$, hell- oder dunkel-grau, was durch geringe Beimengung von Kohle eventuell auch Siliciumpartikelchen bedingt sein dürfte. Das im Porzellanrohr geschmolzene $ZnSiO_3$ ist weiſs, $MnSiO_3$ rosa und $FeSiO_3$ bräunlich. Im amorphen Zustande sieht $MnSiO_3$ braun aus. Beide waren wohl nicht oxydfrei.

Die Schmelzen des $CaSiO_3$, $BeSiO_3$, $MgSiO_3$ und $MnSiO_3$ benetzten das Kohlerohr, während dies bei den Schmelzen des $SrSiO_3$, $BaSiO_3$ und $FeSiO_3$ nicht der Fall ist, und diese infolgedessen nach dem Erkalten konvexe Meniscen haben.

In Tabelle 1 sind die von mir bestimmten Schmelzpunkte und spezifischen Gewichte der Metasilicate zusammengestellt.



Tabelle 1.

Silicat	Schmelzpunkt	Spezifische Gewichte krystallisiert	glasig
$BeSiO_3$	oberh. 2000°	2.35	—
$MgSiO_3$	1565°	3.06	—
$CaSiO_3$	1512° DAY: 1512°	2.92 DAY: 2.91	2.90
$FeSiO_3$	zwischen 1500—1550°	3.44	—
$MnSiO_3$	zwischen 1470—1500°	3.58	3.36
$ZnSiO_3$	1479°	3.42	3.86
$SrSiO_3$	1287°	3.91 schnell abgek. 3.89	—
$BaSiO_3$	1368.5°	3.77	3.74

Mit wachsendem Molekulargewichte sinkt der Schmelzpunkt, doch nur bis zum $SrSiO_3$, um beim $BaSiO_3$ wieder zu steigen.

Die mit dem Pyknometer bestimmten spezifischen Gewichte wachsen im allgemeinen mit steigendem Molekulargewichte, doch ist die Dichte des $CaSiO_3$ kleiner als die des $MgSiO_3$, die des $ZnSiO_3$ kleiner als die des $MnSiO_3$ und die des $BaSiO_3$ kleiner als die des $SrSiO_3$.

Auch bei dem natürlich vorkommenden Enstatit (spez. Gewicht 3.1—3.5) und Wollastonit (spez. Gewicht 2.8—2.9) ist die Dichte des $CaSiO_3$ kleiner als die des $MgSiO_3$.

Die Dichte der krystallisierten Silicate ist, mit Ausnahme des $ZnSiO_3$, gröſser als die Dichte des amorphen. Das $ZnSiO_3$ ist bisher das einzige Silicat, dessen Dichte im amorphen Zustande gröſser ist als im krystallisierten, was bei den Metaboraten, nach G. TAMMANN[1] und W. GUERTLER,[2] ziemlich häufig vorkommt. Für das durch Abschrecken erhaltene, krystallisierte Metasilicat des Sr ergab sich die Dichte zu 3.89, also etwas geringer als nach langsamer Abkühlung. Beide Konglomerate bestehen, wie die mikroskopische Untersuchung lehrte, möglicherweise aus zwei verschiedenen Krystallarten.

Es wurde auch versucht, durch Zusammenschmelzen von NiO und SiO_2 das $NiSiO_3$ herzustellen. Um die Reduktion des NiO durch Kohle zu vermeiden, wurde die Schmelzung im Porzellanrohr vorgenommen, doch schmolz dieses bereits zusammen, bevor eine Reaktion zwischen NiO und SiO_2 eingetreten war.

[1] TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen 1903.

[2] GUERTLER, Über wasserfreie Borate und über Entglasung. S. 64, Dissertation Göttingen 1905.

4. Die Orthosilicate der alkalischen Erden und des Zinks.

In derselben Weise wie die Metasilicate wurde versucht, die Orthosilicate der alkalischen Erden und des Zinks darzustellen, indem 2 g-Moleküle Oxyd mit 1 g-Molekül SiO_2 innig vermengt und zusammengeschmolzen wurden.

Die Temperatur der Ca-, Sr- und Ba-Mischung wurde bis 1950° gesteigert und mit Hilfe eines Kohlenstäbchens und des Pyrometers von Wanner festgestellt, daſs die Gemische bei 1600° zäh- und bei 1900° dünnflüssig werden. Ein Sublimieren trat hier nicht ein.

Nach Abkühlung der Schmelze und Zersägung des Kohlerohres zeigte sich, daſs die Orthosilicate des Ca, Sr und Ba überhaupt nicht entstanden waren, sondern daſs eine Carbidbildung stattgefunden hatte. Die Ca-Mischung hatte das Kohlerohr, soweit sie mit ihm in Berührung kam, fast vollständig durchfressen.

Um die Mischung von Berylliumoxyd $2BeO + SiO_2$ zu verflüssigen, muſste dieselbe bis über 2000° erhitzt werden, während die Mischung $2MgO + SiO_2$ bereits zwischen 1900° und 1950° dünnflüssig wurde. Beide Silicate krystallisieren sehr leicht und zeigen nicht die geringste Carbidbildung.

Die Krystalle des Be_2SiO_4 sind sehr klein; sie haben das spez. Gew. 2.46. Mg_2SiO_4 bildet säulenförmige Krystalle vom spez. Gew. 3.21, welches mit dem des Minerals Forsterit übereinstimmt.

Als Glas konnte weder Be_2SiO_4 noch Mg_2SiO_4 erhalten werden.

Zn_2SiO_4 wurde im Porzellanrohr hergestellt; das erkaltete Konglomerat bestand aus Bündeln von Krystallfasern, die gleich dem in der Natur vorkommenden Willemit das spez. Gew. 3.7 haben. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurde eine Abkühlungskurve aufgenommen und bei 1484° ein Haltepunkt gefunden. Bei schneller Abkühlung erstarrt Zn_2SiO_4 als durchsichtiges, grünliches Glas.

Bei der Herstellung der Metasilicate hatte sich gezeigt, daſs $SrSiO_3$ Porzellan nicht angreift. Deshalb wurde versucht, auch Strontiumorthosilicat[1] im Porzellanrohr darzustellen, was für die Orthosilicate des Ca und Ba nicht versucht wurde, da ihre Metasilicate Porzellan schon auflösen, allerdings $BaSiO_3$ erst nach längerer Einwirkung. Das im Porzellanrohr hergestellte Strontiumorthosilicat bestand aus groſsen, stark doppelbrechenden, optisch zweiachsigen

[1] Der Versuch, ein noch basischeres Silicat, nämlich ein solches von der Zusammensetzung $3SrO + SiO_2$, herzustellen, scheiterte daran, daſs das Porzellanrohr von dieser Mischung zu stark angegriffen wird.

Tabelle 2.

Schmelzpunkte und spezifisches Gewicht der Orthosilicate.

Mischung	Schmelzpunkt	Spez. Gew. d. künstl. hergestellten Krystall.	Spez. Gew. des Minerals
$2\,BeO + SiO_2$	oberh. 2000°	2.46	
$2\,MgO + SiO_2$	unter 1900°	3.2	3.19—3.24
$2\,ZnO + SiO_2$	1484°	3.7	3.4—3.7
$2\,SrO + SiO_2$	1593°	3.84	

Körnern vom spez. Gew. 3.84. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle liegt bei 1593°, entsprechend dem auf der Abkühlungskurve der Schmelze gefundenen Haltepunkte.

Bei schneller Abkühlung der Schmelze des Sr_2SiO_4 erstarrte dieselbe als grünliches Glas vom spez. Gew. 3.57.

5. Über die Bildung von Ca-, Sr- und Ba-Carbid in Gegenwart von Kieselsäure.

Die durch Zusammenschmelzen von 2 g-Molekülen Ca-, Sr- und Ba-Oxyd mit je 1 g-Molekül SiO_2 hergestellten Schmelzen bestanden aus einer dunkelgrauen, sehr harten Masse, die an der Luft unter Acetylenentwickelung zerfiel; ein Zeichen, daſs eine Carbidbildung stattgefunden hatte.

Diese Masse wurde in folgender Weise analysiert: Eine abgewogene Menge jeder Schmelze wurde mit NaCl-haltigem Wasser behandelt, und die entweichende Menge Acetylen gemessen. Daraut wurde der Rückstand mit einer so stark verdünnten HCl-Lösung, daſs sie auf die Metasilicate des Ca, Sr und Ba ohne Wirkung blieb, zur Lösung der freien Oxyde extrahiert, filtriert und bei 100° getrocknet. Um etwa vorhandene Silicate zu zersetzen, wurde der getrocknete Rückstand mit konzentriertem HCl behandelt und zur Entfernung der entstandenen Chloride mit HCl-haltigem Wasser versetzt. Der Rest wurde mit verdünnter NaOH, in der sich die aus den Silicaten stammende Kieselsäure löst, ausgelaugt. Der schlieſslich restierende Rückstand konnte nur noch aus Quarz bestehen und lieſs sich mit HFl vollständig verflüchtigen.

Aus diesen Daten wurden die Mengen von Carbid, Oxyd, Silicat und Quarz in Tabelle 3 berechnet. Die Menge des durch starke Salzsäure gelösten Oxyds stand zu der Menge des durch Natronlauge gelösten SiO_2 im Verhältnis von 1 g-Mol. Oxyd zu 1 g-Mol.

Tabelle 3.

Prozentgehalt an	In den Mischungen von 1 SiO_2 mit: 2CaO	2SrO	2BaO
Carbid	0.8	2.1	2.0
Oxyd	63.1	56.9	78.5
Silicat	2.5	23.4	6.8
Quarz	33.6	17.6	12.9

SiO_2, und deshalb wurden diese beiden Mengen zusammen als Metasilicat in Rechnung gebracht.

Ein Zusatz von 2 g-Molekülen Kohle in Form von Kienrufs zu den Gemischen $2CaO + SiO_2$, $2SrO + SiO_2$ und $2BaO + SiO_2$ vermochte die Silicatbildung nicht zu verhindern. Vielmehr zeigen die aus der Analyse der letztgenannten Schmelzen herrührenden Daten in Tabelle 4 im Vergleich mit denen der Tabelle 3, dafs sowohl die Mengen des entstandenen Carbids als die Mengen des Metasilicats nicht von der vorhandenen Menge Kohle, sondern in erster Linie von der Natur des Oxyds abhängig sind.

Die Analyse ergibt ein merkwürdiges Resultat, denn trotz der hohen Temperatur, auf welche die Schmelzen erhitzt worden waren, ist zum Schlufs noch Oxyd neben Kieselsäure vorhanden. Dieses Resultat kann wohl nur dahin gedeutet werden, dafs in der zähflüssigen Schmelze des Quarzes die Oxyde, von einer dünnen Schicht Carbid umhüllt, sich der Einwirkung des SiO_2 entzogen.

Tabelle 4.

Prozentgehalt an	$2CaO + SiO_2 + 2C$	$2SrO + SiO_2 + 2C$	$2BaO + SiO_2 + 2C$
Kohle	15.4	9.2	4.6
Carbid	0.7	1.9	1.9
Oxyd	53.3	51.6	74.7
Silicat	2.1	21.2	6.5
Quarz	28.4	15.9	12.3

Es wurde nun noch der Versuch gemacht, aus einem äquivalenten Gemenge von Metasilicat und Kohle das Carbid herzustellen. Zu diesem Zwecke wurde je 1 g-Molekül $CaSiO_3$, $SrSiO_3$ und $BaSiO_3$ mit 2 g-Molekülen Kohle innig vermengt und erhitzt. Bei 1600° begann die Masse knetbar zu werden und wurde bei 1900° noch etwas weicher. Dünnflüssig konnte sie nicht erhalten werden, trotz-

dem man die Mischung bis zur höchst erreichbaren Temperatur von 2100° erhitzte.

Nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen fand sich auf dem Boden des Kohlerohres eine graue, harte Masse, bestehend aus Carbid und SiO_2. Darüber lagerte noch ein Teil der ursprünglichen Mischung. Die Analysen der Gesamtmischungen ergaben, daſs etwa 50 % der Silicate durch den Kohlenstoff zersetzt worden waren, indem sich Carbide gebildet hatten. (Tabelle 5.)

Tabelle 5.

Prozentgehalt an	In den Mischungen von Kohle und den Metasilicaten des Ca	Sr	Ba
Silicat	44.0	45.6	46.5
Kohle	9.0	6.7	5.2
Carbid	24.2	31.0	35.1
Quarz	22.9	16.8	13.1

Die Metasilicate des Ca, Sr und Ba werden also durch Kohlenstoff unter Carbidbildung zersetzt.

Ferner stellte ich noch einen Versuch an, um die Wirkung von CaC_2 auf SiO_2 bei hoher Temperatur kennen zu lernen. Zu diesem Zwecke wurden äquivalente Mengen CaC_2 und SiO_2 innig vermengt, mit einer 4—5 cm dicken Kohlenschicht bedeckt, um den Zutritt von Sauerstoff zu der Schmelze zu verhindern, und auf 1950 bis 2000° erhitzt. Nach der Abkühlung fand sich im Rohr eine graue, feste Masse, die mit Wasser kein Acetylen entwickelte. Dagegen enthielt sie 9.6 % freie Kohle, die im Sauerstoffstrom verbrannt wurde. Der Gewichtsverlust der Masse nach der Behandlung im O-Strom stimmte mit der aus der entstandenen CO_2-Menge berechneten Kohle überein. Nach dem Verbrennen der Kohle wurde die Masse mit verdünnter HCl ausgezogen und darauf mit konzentrierter HFl abgeraucht. Erst nach $2^1/_2$ tägiger Behandlung mit HFl wurde Gewichtskonstanz erreicht. Als Rückstand blieb ein grauschwarzes Pulver, welches sich in heiſser konzentrierter NaOH vollkommen löst, also aus Si bestehen muſs.

Die Zusammensetzung der Schmelze war folgende:

Kohle	9.6 %
CaO	43.3 %
SiO_2	32.3 %
Si	14.3 %.

6. Darstellung einiger Tonerdedoppelsilicate.

Die Tonerdedoppelsilicate: K-, Na-Leucit, K-, Na-Nephelin, Anorthit und Spodumen wurden durch direktes Zusammenschmelzen der in ihnen enthaltenen Oxyde mit SiO_2 dargestellt. Als Ausgangsmaterial dienten auch hier die Carbonate oder Hydroxyde und Quarzsand.

Um diese Silicate so dünnflüssig wie Wasser zu erhalten, mufsten die Temperaturen bis auf etwa 1600° gesteigert werden. Bei etwa 1300° begannen weifse Dämpfe aus den Schmelzen aufzusteigen, die sich an den Wänden des Kohlerohres kondensierten. Die Untersuchung ergab, dafs diese Beschläge das entsprechende Metalloxyd sowie Al_2O_3 und SiO_2 enthielten; die Silicate sublimierten also bereits bei ziemlich niedriger Temperatur.

Wurden die Schmelzen, sobald sie dünnflüssig geworden waren, wieder abgekühlt, so erhielt man eine vollständig mit mikroskopischen Bläschen durchsetzte Masse. Um ein blasenfreies Produkt zu erhalten, mufste man es etwa $^1/_2$ Stunde lang auf 1600° erhitzen.

Von den Aluminiumdoppelsilicaten konnte K- und Na-Leucit sowie der Anorthit nur glasig, K-Nephelin nur krystallinisch erhalten werden. Na-Nephelin und Spodumen aber krystallisierten bei langsamer Abkühlung, während sie bei schnellerem Abkühlen als Glas erstarren.

Die Untersuchung der Dünnschliffe zeigt, dafs Na-Nephelin als körnige, stark doppelbrechende Masse krystallisiert, die das spez. Gew. 2.5 hat. K-Nephelin besteht aus unregelmäfsig gelagerten Büscheln von sehr feinen Krystallnädelchen und hat, wie der natürlich vorkommende Nephelin, das spez. Gew. 2.6.

Bei Spodumen zeigt der Dünnschliff oktaederförmige Krystallkörner, deren Flächen eine parallele Streifung tragen. Die Dichte

Tabelle 6.

Silicate	Spezifisches Gewicht des		
	krystallisierten	Minerals	glasigen
Na-Nephelin $Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2$	2.50		
K-Nephelin $K_2O.Al_2O_3.2SiO_2$	2.60	2.6	
Anorthit $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$			2.81
Spodumen $Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2$	2.42	3.4—3.7	
Na-Leucit $Na_2O.Al_2O_3.4SiO_2$			2.43
K-Leucit $K_2O.Al_2O_3.4SiO_2$			2.44

dieses Silicats ist 2.42, während der natürlich vorkommende Spodumen das spez. Gewicht 3.4—3.7 hat.

Als besondere Eigentümlichkeit ist noch zu erwähnen, dafs K-Nephelin, K-Leucit und der früher bei den Metasilicaten behandelte Rhodonit ($MnSiO_3$) sich im dickflüssigen Zustande in lange Fäden ausziehen lassen, eine Eigenschaft, die allen anderen, von mir dargestellten Silicaten abgeht.

7. Über Schmelzen, die Tonerde und SiO_2 in verschiedenen Verhältnissen enthalten, sowie über die analogen Ce_2O_3 und SiO_2-Schmelzen.

Es wurde 1 g-Molekül Al_2O_3, sowie 1 g-Molekül Ce_2O_3 mit 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 und 3 g-Molekül SiO_2 innig vermengt und erhitzt. Bei den Aluminiumschmelzen steigerte man die Temperatur bis 1900°, bei den Ce-Schmelzen bis 1700° und konnte auf die bereits beschriebene Weise mittels eines Kohlenstäbchens und des Pyrometers von Wanner feststellen, dafs die Gemische bei dieser Temperatur vollständig dünnflüssig sind.

Nach der Abkühlung ergaben sich krystallisierte, fast vollständig kohlefreie, graue Produkte, von denen zur weiteren Untersuchung Dünnschliffe hergestellt wurden.

Der Dünnschliff der Schmelze mit 1 g-Molekül Al_2O_3 und 0.5 SiO_2 besteht aus grofsen, durchsichtigen Krystallkörnern, umgeben von einer feinkörnigen, dunkelerscheinenden Masse. Der Dünnschliff der Mischung $1\,Al_2O_3 + 1\,SiO_2$ scheint aus nur einer Art von Krystallen, aus kurzen Säulchen zu bestehen, deren Dicke sich in verschiedenen Teilen des Dünnschliffes sehr ändert. Das spezifische Gewicht dieses Silicats ergab sich nach einer Bestimmung mit dem Pyknometer zu 3.03; es kommt also dem des Andalusits, 3.1—3.2, ziemlich nahe; die anderen Mineralien von der Zusammensetzung Al_2SiO_5, Sillimannit und Disthen, haben die spezifischen Gewichte 3.23 und 3.5—3.7.

Die Dünnschliffe der Schmelzen mit $1\,Al_2O_3 + 1.5\,SiO_2$ und $1\,Al_2O_3 + 2\,SiO_2$ bestehen aus zahllosen feinen Nadeln; ob neben denselben noch eine andere Krystallart vorkommt, konnte nicht erkannt werden. Erst in den Dünnschliffen der Konglomerate mit $1\,Al_2O_3 + 2.5\,SiO_2$ und $1\,Al_2O_3 + 3\,SiO_2$ unterschied man sehr deutlich eine grobkörnige, doppelbrechende Grundmasse, durchsetzt von zahllosen Bündeln feiner Nadeln.

Es gelingt wohl leicht, krystallisierte Aluminiumsilicate darzustellen, die Zusammensetzung der Krystallarten, aus denen die ver-

schiedenen Konglomerate bestehen, anzugeben, ist aber nicht möglich, denn die Bilder der betreffenden Dünnschliffe waren nicht so klar, das man mit Sicherheit das Vorhandensein von nur einer oder von zwei Krystallarten in den verschiedenen Konglomeraten behaupten konnte.

Bei den Ce-Schmelzen dagegen liefs sich eine Entscheidung, ob eine oder mehrere Krystallarten zugegen waren, leichter treffen, da diese bei der Anfertigung der Dünnschliffe nicht so leicht zerbröckeln wie die Aluminiumschmelzen und auch bedeutend klarere Bilder lieferten.

Die Untersuchung des Dünnschliffes mit 1 g-Molekül Ce_2O_3 + 0.5 g-Moleküle SiO_2 ergab, dafs dieses Konglomerat aus sehr dünnen, nadelförmigen Krystallen besteht, die von einer feinkörnigen, gelb erscheinenden Masse umgeben sind.

Der Dünnschliff der Mischung mit $1 Ce_2O_3 + 1 SiO_2$ besteht nur aus langgestreckten, stark doppelbrechenden Krystallen, die unter sich vollkommen homogen sind, während der Dünnschliff mit $1 Ce_2O_3 + 1.5 SiO_2$ aus einem eutektischen Gemenge von langgestreckten Krystallen und Krystallkörnern besteht. Die Krystallkörner zeigen zwischen gekreuzten Nicols eine hellblaue Farbe; ihre Menge konnte daher in allen folgenden Gemischen genau verfolgt werden.

Die Mischung $1 Ce_2O_3 + 2 SiO_2$ besteht nur aus jenen hellblauen Krystallen. Je nach der Richtung, in welcher man das Konglomerat durchschneidet, sieht man Krystallkörner oder lange Krystallfasern.

In der Mischung mit $1 Ce_2O_3 + 2.5 SiO_2$ sieht man zwischen den Faserbündeln der Krystalle, aus denen die Mischung $1 Ce_2O_3 + 2 SiO_2$ ausschliefslich besteht, noch dunkle Streifen, die im polarisierten Lichte braun erscheinen und eine dunkle Körnung enthalten, welche möglicherweise isotrop ist. Die Breite der dunklen Streifen nimmt mit steigendem SiO_2-Gehalt stark zu.

Auf Grund dieser Beobachtungen kann man die Existenz zweier Ce-Silicate mit Sicherheit behaupten. Ferner ist es sehr wahrscheinlich, dafs die Zusammensetzung dieser beiden Silicate durch die Formeln Ce_2O_3, SiO_2 und Ce_2O_3, $2 SiO_2$ wiedergegeben wird.

8. Silicate der seltenen Erden von der Formel Me_2O_3, SiO_2.

Zur Darstellung dieser Silicate der seltenen Erdmetalle: Y, La, Pr, Di, Nd, Sa, Gd und Er dienten als Ausgangsmaterial die entsprechenden Oxalate[1] und Quarzsand. Die Oxalate wurden geglüht

[1] Diese Oxalate stammten von DROSSBACH in Freiberg.

und die daraus entstandenen Oxyde mit der äquivalenten Menge Sand innig vermengt und bis 1700° erhitzt, worauf die dünnflüssigen Schmelzen der Abkühlung überlassen wurden.

Sobald die Gemische beginnen dünnflüssig zu werden, steigen aus ihnen weifse Dämpfe auf, die sich im oberen Teile des Kohlenrohres kondensieren. Die Sublimate bestehen aus dem betreffenden Oxyd und SiO_2. Oberhalb 1700° hört man ein aus dem Kohlenrohr kommendes Geräusch, als ob die Schmelze siede.

Die erhaltenen Konglomerate waren durchweg krystallinisch, ihre Farbe war durch beigemengte Kohleteilchen hell- bis dunkelgrau. Nur bei den Nd-, Pr- und Er-Silicaten war auch der Farbenton des entsprechenden Silicats deutlich zu erkennen, und zwar war Nd_2O_3, SiO_2 violett, Pr_2O_3, SiO_2 grün und Er_2O_3, SiO_2 rosa gefärbt.

Die Dünnschliffe zeigten, dafs die entsprechenden Konglomerate des Y, La, Pr, Gd und Er nur aus je einer Krystallart bestehen. Betreffs der Konglomerate des Nd und Sa bleibt es fraglich, ob dieselben nur eine oder zwei Krystallarten enthalten. Das Didym-Konglomerat enthält aufser den Krystallen des Pr_2O_3, SiO_2 noch eine sehr feinkörnige, wohl eutektische Masse.

Die Silicate der seltenen Erden sind gegen Wasser beständig, kochende konz. Natronlauge greift sie nur sehr langsam an, doch werden sie schon von verdünnten Säuren schnell zersetzt.

Die Konglomerate $La_2O_3 . SiO_2$, $Pr_2O_3 . SiO_2$, $Di_2O_3 . SiO_2$ und $Nd_2O_3 . SiO_2$ zeigen die Eigentümlichkeit, dafs sie mit der Zeit zu einem Pulver zerfallen, selbst wenn sie unter Luftabschlufs aufbewahrt werden. $La_2O_3 . SiO_2$ und $Pr_2O_3 . SiO_2$ waren bereits in 3 Tagen, $Di_2O_3 . SiO_2$ nach 3 Wochen und $Nd_2O_3 . SiO_2$ nach 6 Wochen in Pulver zerfallen.

Die Körner der Pulver waren im allgemeinen kleiner als die des zusammenhängenden Konglomerates, auch ist es möglich, dafs sie eine schwächere Doppelbrechung als die Körner, aus denen es sich gebildet hatte, besafsen.

9. Wirkung von geschmolzenem SiO_2 auf TiO_2, ZrO_2, ThO_2, MoO_3 und WO_3.

Von den wasserfreien Oxyden TiO_2, ZrO_2, ThO_2, MoO_3 und WO_3 wurde je 1 g-Molekül mit 1 g-Molekül SiO_2 innig vermengt und erhitzt.

Bei den Mischungen $ZrO_2 + SiO_2$ und $ThO_2 + SiO_2$ wurden wie gewöhnlich mit dem Pyrometer von WANNER und einem Kohlenstäbchen festgestellt, dafs sich bei 2000° noch keine dünnflüssige Schmelze gebildet hatte.

Nach der Abkühlung der Masse zeigte es sich, dafs die SiO_2 geschmolzen gewesen und in das betreffende Oxyd capillar eingedrungen war.

MoO_3 und WO_3 wurden durch das Kohlenrohr mehr und mehr reduziert und ergaben schliefslich eine Masse, deren untere Schicht aus Metall oder Carbiden bestand; weiter aufwärts zeigten sich die verschiedenen Reduktionsstufen, die an ihrer Farbe deutlich erkennbar waren und durch Erhitzen an der Luft wieder in die höheren Oxyde übergeführt werden konnten.

Die Mischung $TiO_2 + SiO_2$ war bei 1750° vollkommen dünnflüssig. Nach der Abkühlung zeigte sich hier dieselbe Eigentümlichkeit, die früher bei den Metasilicaten des Ba, Sr und Fe beobachtet wurde; die Schmelze hatte einen konvexen Meniskus, netzt also in dünnflüssigem Zustande das Kohlenrohr nicht. Die abgekühlte Masse hatte ein glänzendschwarzes Aussehen. Ihr Dünnschliff zeigte unter dem Mikroskope eine amorphe, nicht doppelbrechende Grundmasse von glasiger Kieselsäure mit grofsen undurchsichtigen Nadeln, an denen sehr kleine blaue Krystalle kleben.

Dieses Konglomerat gibt beim Zusammenschmelzen mit Natriumhydroxyd einen starken Ammoniakgeruch. Es wäre möglich, dafs die undurchsichtigen Krystalle eine Ti—C—N-Verbindung sind, während vielleicht die blauen Krystalle einem Silicat des Ti_2O_3 entsprechen.

Zum Schlufs möchte ich mir erlauben, Herrn Prof. G. TAMMANN für die Anregung zu dieser Arbeit und seinen freundlichen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1907.

Zur Formulierung von Mercurochlorid, -bromid, -jodid, Cuprochlorid, sowie von Chloriden des Thalliums und der Alkalien.

Von

Ernst Beckmann.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig nach Versuchen mit F. Junker.

Mit 1 Figur im Text.

Lange und vielfach ist darüber gestritten worden, ob dem Quecksilberchlorür die Formel HgCl oder Hg_2Cl_2 zukomme. Nach den Versuchen von Mitscherlich,[1] Deville und Troost,[2] sowie Rieth[3] hatte sich die Dampfdichte entsprechend der Formel HgCl ergeben. Dann aber machten sich Zweifel geltend, ob in dem Dampf des Kalomels die Verbindung noch unzersetzt sei. Odling[4] glaubte aus der Amalgamierung eines Goldblättchens schliefsen zu müssen, dafs eine Dissoziation gemäfs der Formel $Hg_2Cl_2 = Hg + HgCl_2$ beim Verdampfen eintrete. Bei vollständiger Dissoziation mufste die Dichtebestimmung die Hälfte des Wertes von Hg_2Cl_2 liefern.

Erlenmeyer,[5] sowie Harris und Victor Meyer[6] haben sich mit dieser Dissoziation beschäftigt und besonders dem letzteren gelang es im Gegensatz zu Debray[7] und Fileti[8] nachzuweisen, dafs eine beträchtliche Menge des Kalomels bei der Verdampfung dissoziiert wird und deshalb die Dampfdichte nicht als Beweis für die Formel HgCl gelten kann.

Gegen die dadurch unterstützte Formel Hg_2Cl_2 machte Ostwald[9]

---

[1] *Pogg. Ann.* **29** (1833), 139.

[2] *Compt. rend.* **45** (1857), 821.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **3** (1870), 666.

[4] *Journ. Chem. Soc.* **17** (1864), 221 Anm.

[5] *Ann. Chem.* **131** (1864), 124.

[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27** (1894), 1482. 3143; **28** (1895), 364.

[7] *Compt. rend.* **83** (1876), 330.

[8] *Gaz. chim. ital.* **11** (1881), 341; *Journ. prakt. Chem.* **50** (1894), 222.

[9] *Zeitschr. phys. Chem.* **15** (1894), 500.

geltend, dafs nach der Messung der elektromotorischen Kräfte durch Nernst und später durch Goodwin das Ion der Mercuroverbindungen unbedingt einwertig sein müsse.

Im Anschlufs an die Beobachtung, dafs Chlorammonium bei Ausschlufs von Wasser die normale Dampfdichte der nichtdissoziierten Substanz zeigt, hat Baker[1] gefunden, dafs nach dem Verfahren von Victor Meyer auch Mercurochlorid eine auf die Formel Hg_2Cl_2 passende Dampfdichte liefert, wenn Apparat und Substanz mit Phosphorpentoxyd genügend getrocknet werden. Trocknung mit Schwefelsäure ergab nur den halben Wert entsprechend einer Dissoziation in HgCl + Hg. Wenn mit Phosphorpentoxyd getrocknet wird, soll auch die Amalgamierung eines Goldblättchens ausbleiben.

Unter diesen Umständen bot das Verhalten von Mercuroverbindungen in Lösungen nicht geringes Interesse.

In geschmolzenem Mercurichlorid wurde ein gutes Lösungsmittel für Mercurochlorid gefunden. Dasselbe bot auch den Vorteil, dafs eine chemische Umsetzung wegen der Gleichartigkeit der Bestandteile nicht zu neuen Körpern führen konnte (vgl. die früheren Versuche in den Chloriden des Zinns, Arsens, Phosphors und Antimons.)[2]

I. Versuchsanordnung.

Wegen des hohen Schmelzpunktes des Quecksilberchlorids (287 bis 288°) waren einige Modifikationen des gewöhnlichen Gefrierapparates erforderlich, welche schon zum Teil aus der beigegebenen Figur ersichtlich werden.

Als Heizbad dient ein zu $^3/_4$ mit konzentrierter Schwefelsäure angefüllter Glasmantel *A*, der zwei Tuben zur Aufnahme eines Thermometers bzw. eines Chlorcalciumrohres und einen inneren Luftraum *B* besitzt, in welchem vermittelst des Filzringes *D* ein enges, dünnwandiges Gefrierrohr eingedichtet werden kann; dasselbe trägt einen steilen seitlichen Tubus zum Einwerfen der Substanz. Als Thermometer kann ein gewöhnliches, evakuiertes Verwendung finden; dasselbe wird vermittelst eines Korkes auf dem Gefrierrohr befestigt, den man durch Asbestpapier zum Schutze gegen die Wärme umkleidet. In demselben ist noch ein Handrührer aus Glas leicht beweglich angebracht. Das Schwefelsäurebad wird innerhalb des Glasmantels *F* über die mit Asbestpapier bedeckte Bohrung

---

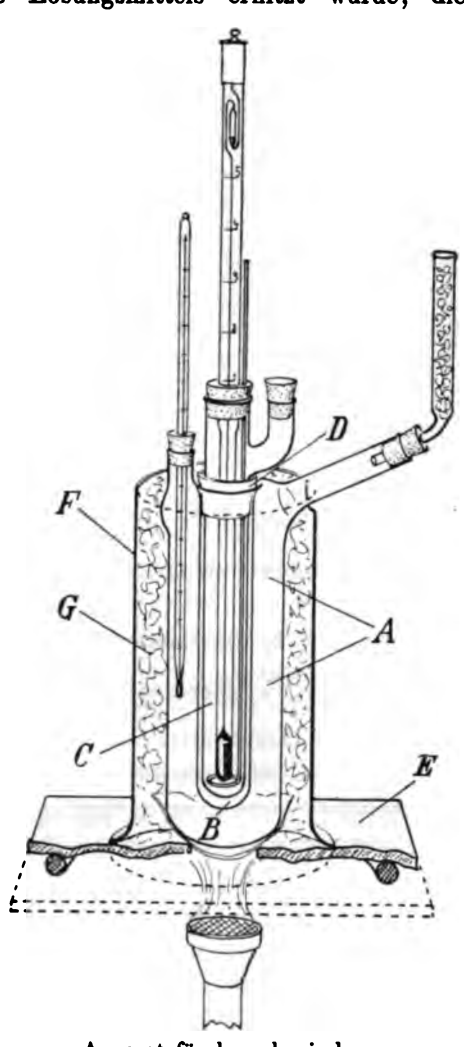
[1] *Journ. Chem. Soc.* 77 (1900), 646.

[2] E. Beckmann, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 107.

einer Asbestpappe gestellt. Den Raum *G* zwischen Schwefelsäurebad und Glasmantel füllt man mit Asbest.

Durch Vorversuche ergab sich, dafs, wenn die Schwefelsäure 10° über den Schmelzpunkt des Lösungsmittels erhitzt wurde, die Konvergenztemperatur im Gefrierrohr 1—2° unter dem Schmelzpunkt des Lösungsmittels lag. Bei Konstanz des Gasdruckes und der Aufsentemperatur liefsen sich Gefrierpunkte erhalten, die innerhalb 0.01° übereinstimmten. Nachdem das Schwefelsäurebad konstante Temperatur angenommen hatte, wurde das Gefrierrohr aus dem Apparat entfernt und nach vorsichtigem Schmelzen seines Inhaltes mit der Flamme alsbald wieder in denselben zurückgebracht.

Während des Versuches sublimierte eine kleine, kaum 1 g betragende Menge des Lösungsmittels auf, die bei der Berechnung der Konzentration in Abzug kam.



Apparat für kryoskopische Bestimmungen in Quecksilberchlorid.

2. Molekulare Erniedrigung des Mercurichlorids.

Zu den Versuchen wurde Kahlbaumsches Mercurichlorid destilliert. Das gereinigte Präparat schmolz bei 265° unkorrigiert.

Da über die Schmelzwärme keine Angaben vorliegen, mufste die molekulare Erniedrigung experimentell ermittelt werden. Die meisten organischen Substanzen wurden bei der hohen Temperatur verkohlt.

Schliefslich fand sich aber in dem Anthrachinon eine in jeder Hinsicht zuverlässige Substanz. Das KAHLBAUMsche Anthrachinon wurde gepulvert, mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, sodann aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Die farblosen Nadeln schmolzen bei 277° unkorrigiert.

Bestimmung der Gefrierpunktskonstante K

mit Anthrachinon = $C_{14}H_8O_2$. M = 208. Smp. = 277°. Sp. = 384°.

	Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrig.	Konstante
I	50	0.4178	0.8356	1.37	341
	50	0.6642	1.3284	2.15	337
II	50	0.3144	0.6288	1.04	344
	50	0.4818	0.9616	1.57	339
	50	0.5976	1.1952	1.96	341
				Mittel:	340

Die gefundene Konstante ergibt nach der Formel $w = \frac{0.0198\, T^2}{K}$ für Mercurichlorid die latente Schmelzwärme w = 16.9 cal für das g.

3. Bestimmungen in Mercurichlorid.

a) Mercurochlorid (Kalomel) Hg_2Cl_2.

Zu den Versuchen diente ein aus Mercuronitratlösung mit Kaliumchlorid gefälltes, gut ausgewaschenes, getrocknetes Präparat.

	Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrig.	Gef. Mol.-Gew.
I	51	0.0834	0.163	0.12	463
	51	0.1574	0.308	0.22	477
	51	0.2898	0.568	0.40	483
	51	0.3784	0.742	0.52	485
	51	0.4584	0.89	0.62	493
II	50	0.2976	0.59	0.43	471
	50	0.5382	1.07	0.79	463
	50	0.8492	1.69	1.24	466
	50	1.0802	2.16	1.60	459
				Mittel:	472
				Hg_2Cl_2 =	471

Die vorstehenden Bestimmungen bestätigen aufs unzweideutigste die Formel Hg_2Cl_2.

b) Cuprochlorid Cu_2Cl_2.

Kupferchlorür „Für analytische Zwecke — MERCK“ wurde zur Entfernung des Kupferchlorids mit Eisessig sorgfältig gewaschen, abgepreſst und bei 100° getrocknet.

	Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrig.	Gef. Mol.-Gw.
I	50	0.1108	0.22	0.68	111
	50	0.2160	0.43	1.19	123
	50	0.3144	0.62	1.65	129
II	50	0.1600	0.32	0.87	125
	50	0.2776	0.55	1.29	146
	50	0.3858	0.77	1.69	155
					Mittel: 131
					CuCl = 99

Cuprochlorid hat Werte geliefert, die zwischen CuCl und Cu_2Cl_2 liegen und mit der Konzentration ansteigen.

Wenn auch hier Umsetzungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz nicht ausgeschlossen erscheinen,[1] so sind doch analoge Werte bereits in siedendem Pyridin[2] und Chinolin[3] erhalten worden. Offenbar befindet es sich in diesen Lösungen im Zustande teilweiser Dissoziation, während bei Dampfdichtebestimmungen V. und C. MEYER[4] Werte erhalten haben, die der Formel Cu_2Cl_2 entsprechen. Diese Formel dürfte demnach vorzuziehen sein.

c) Thallochlorid TlCl.

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrigung	Gef. Mol.-Gew.
50	0.1864	0.37	0.57	218
50	0.3980	0.79	1.17	227
50	0.5768	1.15	1.65	233
50	0.6889	1.37	2.03	226
				Mittel: 228
				TlCl = 239.5

[1] Cuprichlorid lieſs sich als Lösungsmittel für Cuprochlorid leider nicht verwenden.

[2] WERNER, *Z. anorg. Chem.* 15 (1897), 1.

[3] BECKMANN und GABEL, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 240.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 12 (1879), 1116 u. 1283.

d) Natriumchlorid.

$NaCl$, reinstes Salz zur Entwässerung vorher geglüht.

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrigung	Gef. Mol.-Gew.
51	0.0262	0.51	0.3	58.2
51	0.0498	0.97	0.58	57.2
51	0.0784	1.44	0.85	57.6
51	0.1054	2.00	1.20	58.5
			Mittel:	57.9
			$NaCl$ =	58.5

e) Kaliumchlorid.

KCl, reinstes Präparat zur Entwässerung vorher geglüht.

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrigung	Gef. Mol.-Gew.
51	0.0574	0.11	0.495	77.3
51	0.0820	0.16	0.708	77.2
51	0.1070	0.20	0.940	75.9
51	0.1360	0.29	1.19	76.3
			Mittel:	76.7
			KCl =	74.5

f) Rubidiumchlorid.

$RbCl$. Das Merck sche Präparat wurde durch schwaches Glühen getrocknet.

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrigung	Gef. Mol.-Gew.
50	0.1404	0.28	0.89	107
50	0.2858	0.56	1.76	110
50	0.4326	0.86	2.58	114
50	0.5818	1.16	3.38	117
			Mittel:	112
			$RbCl$ =	120.5

g) Cäsiumchlorid.

$CsCl$. Das Merck sche Präparat wurde vor der Verwendung geglüht.

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrigung	Gef. Mol.-Gew.
50	0.1716	0.34	0.76	153
50	0.3132	0.62	1.39	153
50	0.4504	0.90	1.95	157
50	0.5660	1.13	2.44	158
			Mittel:	155
			$CsCl$ =	168.1

h) Ammoniumchlorid NH_4Cl.

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrigung	Gef. Mol.-Gew.
50	0.0358	0.07	0.53	45.9
50	0.0920	0.18	1.23	50.9
50	0.1298	0.25	1.66	53.2
50	0.1708	0.34	2.16	53.8
			Mittel:	50.9
			NH_4Cl =	53.4

Nach der vorstehenden Tabelle sind Thalliumchlorid und die Chloride der Alkalien einschliefslich Ammoniumchlorid in $HgCl_2$ mit normalem Molekulargewicht ohne bemerkbare Dissoziation löslich. Damit steht in Übereinstimmung, dafs auch RÜGHEIMER, TOECHE-MITTLER und RUDOLFI [1] in siedendem Wismutchlorid die Molekulargröfsen für Natrium-, Kalium-, Rubidium-, Cäsiumchlorid normal gefunden haben. Auch bei den Dampfdichtebestimmungen von Natrium- und Kaliumchlorid nach VICTOR MEYER in Iridiumbirnen erhielt W. NERNST [2] normales Molekulargewicht.

4. Bestimmungen in Mercuribromid und -jodid.

Nachdem es gelungen war, das Molekulargewicht des Mercurochlorids in der entsprechenden Mercuriverbindung einwandsfrei zu bestimmen, wurden die Versuche auch auf die Bromverbindungen ausgedehnt. Eine Dampfdichtebestimmung des Mercurobromids und -jodids wurde bisher nicht versucht, auch ist die latente Schmelzwärme des Mercuribromids und -jodids, aus welcher die Konstante hätte berechnet werden können, unbekannt. Zur direkten Ermittelung liefs sich hier aufser Anthrachinon Phenanthrenchinon verwenden.

A) Lösungsmittel: Mercuribromid.

KAHLBAUMsches Präparat, aus Alkohol umkrystallisiert. Smp. 235°.

Bestimmung der Gefrierpunktskonstante K
mit Phenanthrenchinon = $C_{14}H_8O_2$. M = 208. Smp. = 203°. Sp. = 361°.

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrigung	Konstante
30	0.0700	0.23	0.42	374
30	0.1646	0.53	0.95	360
30	0.2260	0.75	1.33	367
			Mittel:	367

[1] *Annalen* **339** (1905), 297.

[2] Nachr. k. Ges. Wis. Göttingen 1903, S. 75—82.

Mit Anthrachinon = $C_{14}H_8O_2$. M = 208. Smp. = 277°. Sp. = 384°.

	Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrig.	Konstante
I	30	0.0778	0.25	0.46	369
	30	0.1826	0.60	1.07	366
	30	0.2820	0.94	1.63	361
II	30	0.0804	0.26	0.48	372
	30	0.1480	0.49	0.88	371
	30	0.2556	0.85	1.50	366
					Mittel: 367

Aus der gefundenen Konstante ergibt sich nach der Formel: $w = \frac{0.0198 \cdot T^2}{K}$ die latente Schmelzwärme des Mercuribromids = 13.9 cal für 1 g.

Molekulargewichtsbestimmung von Mercurobromid in Mercuribromid.

Das zur Bestimmung gewonnene Mercurobromid wurde durch Fällung einer Mercuronitratlösung mit Kaliumbromid hergestellt.

	Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrig.	Gef. Mol.-Gew.
I	30	0.1372	0.45	0.31	541
	30	0.3306	1.10	0.78	518
	30	0.5644	1.88	1.30	531
II	30	0.2794	0.93	0.64	534
	30	0.5512	1.83	1.30	519
	30	0.7480	2.49	1.73	529
	30	0.9278	3.08	2.15	528
					Mittel: 530
					Hg_2Br_2 = 560

B) Lösungsmittel: Mercurijodid.

(KAHLBAUMsches Präparat. Smp. 250°).

Bestimmung der Gefrierpunktskonstante K

mit Phenanthrenchinon = $C_{14}H_8O_2$. M = 208. Smp. = 203. Sp. = 361°.

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrigung	Konstante
30	0.08	0.26	0.52	406
30	0.1786	0.59	1.16	405
30	0.2826	0.94	1.83	404
				Mittel: 405

Mit Anthrachinon = $C_{14}H_8O_2$. M = 208. Smp. = 277. Sp. = 384°.

	Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrig.	Konstante
I	31	0.1640	0.53	1.05	413
	31	0.3320	1.07	2.05	398
II	30	0.1711	0.57	1.12	408
	30	0.2371	0.79	1.51	397
	30	0.3105	1.04	2.00	402
					Mittel: 404

Daraus berechnet sich nach der Formel:

$$w = \frac{0.0198 \cdot T^2}{K}$$

die Schmelzwärme des Mercurijodids zu 12.4 cal für 1 g.

Molekulargewichtsbestimmung von Mercurojodid in Mercurijodid.

Das durch Fällung einer Mercuronitratlösung mit Jodkalium erhaltene Mercurojodid wurde sorgfältigst gereinigt und getrocknet.

	Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrig.	Gef. Mol-Gew.
I	29	0.1906	0.65	0.47	566
	29	0.4058	1.39	0.99	572
	29	0.5482	1.86	1.33	574
	29	0.7760	2.67	1.86	583
	29	0.9776	3.36	2.27	601
	29	1.1914	4.10	2.69	618
	29	1.3492	4.65	3.00	628
II	27	0.2700	1.00	0.70	578
	27	0.4962	1.73	1.21	615
	27	0.6944	2.56	1.55	672
	27	0.9598	3.55	2.19	657
					Mittel: 611
					Hg_2J_2 = 653.2

Durch die vorstehenden Versuche wird auch für das Mercurobromid und -jodid die doppelte Molekularformel erwiesen.

Schliefslich mögen noch einige Versuche mitgeteilt werden, aus denen das Verhalten von Chlorid und Bromid zueinander klargelegt werden sollte.

Molekulargewichtsbestimmung von Mercuribromid in Mercurichlorid. $K = 340$.

	Lösungsmittel ($HgCl_2$) in g	Substanz ($HgBr_2$) in g	$HgBr_2$ auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrig.	Gef. Mol.-Gew.
I	50	0.2104	0.42	0.41	349
	50	0.5316	1.06	0.92	393
	50	0.7938	1.58	1.28	422
	50	1.0646	2.12	1.42	510
II	50	0.2030	0.40	0.36	383
	50	0.3956	0.79	0.67	402
	50	0.6680	1.33	1.03	441
	50	0.9970	1.99	1.44	471

Mittel: 421
$HgBr_2$ = 360

Molekulargewichtsbestimmung von Mercurichlorid in Mercuribromid. $K = 367$.

	Lösungsmittel ($HgBr_2$) in g	Substanz ($HgCl_2$) in g	$HgCl_2$ auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrig.	Gef. Mol.-Gew.
I	30	0.2158	0.71	0.67	394
	30	0.4280	1.42	1.33	394
	30	0.6916	2.30	2.19	386
	30	0.9558	3.18	2.99	391
II	30	0.1296	0.43	0.42	377
	30	0.2920	0.97	0.93	384
	30	0.4792	1.59	1.49	393
	30	0.7058	2.35	2.16	400

Mittel: 390
$HgCl_2$ = 271

Abweichend von den früheren Erfahrungen mit Metallsalzen sinken hier die gefundenen Werte nicht unter die normale Gröſse, sondern liegen über derselben und steigen z. T. mit der Konzentration an. Hier macht sich also keine chemische Umsetzung durch Austausch der Ionen bemerkbar, welche das Molekulargewicht herabdrücken würden, sondern es ist eher zu vermuten, daſs die naheverwandten Substanzen dazu neigen, feste Lösungen zu bilden und dadurch gegenseitig ihr scheinbares Molekulargewicht zu erhöhen.

Anhang.

Bestimmungen in Antimonpentachlorid.

Es liegt nahe, im Anschlufs an die Bestimmungen mit Mercuro- in Mercuriverbindungen nun auch andere Verbindungspaare zu den Versuchen heranzuziehen. Zum Beispiel löst sich Antimontrichlorid in Antimonpentachlorid, und da letzteres bei -6^0 schmilzt, liefs sich die Probe leicht ausführen. Zur Überraschung bewirkte das Antimontrichlorid keine Erniedrigung, sondern eine Erhöhung des Gefrierpunktes, was wohl auf ein Zusammenkrystallisieren zurückzuführen ist.

Gegenüber Antimontrijodid und Zinntetrajodid zeigte dieses Lösungsmittel ein ganz anderes Verhalten; bei der Untersuchung der dunkelrotgefärbten Lösungen erreichten, ähnlich wie bei den Lösungen in Zinntetrachlorid,[1] die erhaltenen Molekularwerte nur etwa $^1/_3$ des normalen Moleküls. Wie weit da bei Ionenspaltung oder chemische Umsetzung in Frage kommt, mufs einstweilen dahingestellt bleiben.

Bestimmung der molekularen Erniedrigung.

Perchloräthan $C_2Cl_6 = 237$.

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrigung	Konstante
25.8	0.1320	0.52	0.380	176.0
25.8	0.2762	1.07	0.780	172.6
				Mittel: 174.3

Tetrachlorkohlenstoff $CCl_4 = 154$.

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrigung	Konstante
21	0.1764	0.84	0.970	177.8
21	0.3320	1.59	1.810	176.0
21	0.4788	2.26	2.570	173.5
				Mittel: 175.8

Als mittlere Konstante ist für Antimonpentachlorid $K = 175$ anzunehmen, woraus sich die latente Schmelzwärme = 8.06 cal für 1 g ergibt.

[1] E. Beckmann und P. Geib, *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 108.

Ermittelung von Molekulargewichten.

Antimontrijodid SbJ_3.

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrigung	Gef. Mol.-Gew.
31.5	0.2126	0.69	0.753	157
31.5	0.3178	1.00	1.227	144
31.5	0.4728	1.49	1.703	154
31.5	0.7064	2.24	2.454	160
			Mittel:	154
			SbJ_3 =	499

Zinntetrajodid SnJ_4.

Lösungsmittel in g	Substanz in g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel in g	Erniedrigung	Gef. Mol.-Gew.
32.5	0.3454	1.06	1.370	136
32.5	0.8130	2.13	1.960	223
32.5	1.0050	3.41	2.200	246
32.5	1.2882	3.96	2.510	276
			Mittel:	220
			SnJ_4 =	624

Zusammenstellung der neu ermittelten Gefrierpunktskonstanten.

Substanz	Formel	Erstarrungspunkt	Konstante aus Gefrierversuchen	Daraus berechnet: latente g. Schmelzw.
Mercurichlorid . . .	$HgCl_2$	265°	340	16.9
Mercuribromid . . .	$HgBr_2$	235	367	13.9
Mercurijodid . . .	HgJ_2	250	405	12.4
Antimonpentachlorid	$SbCl_5$	−6	175	8.07

Zusammenfassung.

1. Für die Mercurohalogenverbindungen sind die folgenden Formeln bestätigt worden: Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2, Hg_2J_2.

2. Lösungen von Mercurichlorid in -bromid, sowie von Mercuribromid in -chlorid ergaben höhere Werte als dem normalen Molekulargewicht entspricht, was auf ein Zusammenkrystallisieren deutet.

3. Bei Cuprochlorid ist das Molekül Cu_2Cl_2 zum Teil in Einzelmoleküle gespalten.

4. Dem Thallochlorid entspricht die Formel TCl; bei den Alkalichloriden stimmen die Molekularwerte zu den Formeln NaCl, KCl, RbCl, CsCl, NH_4Cl.

5. In Antimonpentachlorid gelöstes Antimontrichlorid führte zu Erhöhungen des Erstarrungspunktes (Zusammenkrystallisieren?), während gelöstes Antimontrijodid und Zinntetrajodid erheblich zu niedrige Werte gaben (Ionenbildung? Reaktion?).

Leipzig, Laboratorium für angew. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juni 1907.

Die Reaktion zwischen Kalium-Aluminiumsulfat und einem Bromid-Bromatgemisch.

Von

F. A. GOOCH und R. W. OSBORNE.[1]

Wenn die wässerige Lösung eines neutralen Aluminiumsalzes gekocht wird, findet Hydrolyse statt, bis ein Gleichgewicht zwischen der gebildeten freien Säure und den anderen aktiven Produkten erreicht ist. Ist eins von den entstehenden Produkten ohne Wirkung auf die in der Flüssigkeit vorhandene freie Säure, oder wird die Säure dauernd entfernt oder zerstört, so geht die Reaktion so lange fort, bis weitere hydrolytische Spaltung unter den herrschenden Bedingungen nicht mehr möglich ist.

Bei dem Verfahren zur Abscheidung des Aluminiums als basisches Acetat ist die unlösliche Aluminiumverbindung ein basisches Salz, das unter den Bedingungen des Versuches auf die freie Essigsäure nicht einwirkt.

Bei CHANCELs Methode zur Fällung von Aluminium durch Einwirkung von Natriumthiosulfat auf die siedende Lösung des gelösten Aluminiumsalzes ist das unlösliche Produkt gleichfalls ein basisches Salz, und zwar in diesem Falle das Sulfat, während die freigemachte Schwefelsäure in Form von Natriumsulfat gebunden wird, und die bei der Umsetzung entstehende Thioschwefelsäure bei der Temperatur der Reaktion unter Bildung von verhältnismäſsig inaktiven Schwefeldioxyd und Schwefel zerstört wird; allerdings hat NORTON[2]

---

[1] Aus dem Amer. Journ. Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

[2] NORTON, *Am. Journ. Sc.* (*Sill.*) 12 (1901), 118; *Z. anorg. Chem.* 28 (1901), 223.

ɪeigt, dafs das basische Salz nur dann vollständig unlöslich ist, nn das Gemisch unter Druck erhitzt wird.

Bei STOCKS Verfahren[1] zur Bestimmung von Aluminium wird ıe Lösung von Aluminiumsulfat mit Kaliumjodid und Kaliumjodat m Sieden erhitzt, die durch Hydrolyse gebildete Schwefelsäure :d von dem Jodid-Jodatgemisch aufgenommen, das verhältnis-ıfsig unwirksame Jod wird frei gemacht und durch Natriumthio-.fat unter Bildung von Natriumjodid und Natriumtetrathionat ent-nt. Bei diesem Prozeſs ist das erste unlösliche Produkt, wie ›ODY[2] gezeigt hat, ein basisches Salz. Beim längeren Kochen des ımisches von Aluminiumsulfat, Kaliumjodid und Kaliumjodat findet loch schlieſslich vollständige Hydrolyse des unlöslichen basischen lzes statt, so daſs die Menge des bei der Reaktion freigemachten des, wenn sie in geeigneter Weise aufgefangen und titriert wird, ı genaues Maſs der freigemachten Säure und demnach des Säure-ıs des Aluminiumsalzes dienen kann.

Bei der Ausdehnung dieses Verfahrens auf andere Elemente ıd MOODY, daſs bei hinreichend langer Behandlung mit dem did-Jodatgemisch der Säurerest von den Sulfaten von Eisen, Chrom, ›balt, Nickel und von Stannichlorid vollständig abgespalten werden nn. Die Hydrolyse des Zinksulfats unter ähnlichen Bedingungen :eicht ein Ende, bevor der Säurerest vollständig frei gemacht ist, nn das Produkt noch zu $^1/_5$ aus Sulfat und zu $^4/_5$ aus Hydr-yd besteht.

Bei der Untersuchung, über die in der vorliegenden Mitteilung richtet wird, ist die Reaktion eines Gemisches von Kaliumbromid d Kaliumbromat auf Aluminiumsulfat untersucht worden. In der ınahme, daſs das Säureion vollständig von Aluminium getrennt ırde, muſs die Reaktion nach der folgenden Gleichung verlaufen:

$$\text{[}Al(SO_4)_3 + 5KBr + KBrO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 4K_2SO_4 + 3Br_2.$$

Es wurde eine Bromid-Bromatlösung hergestellt aus 36 g Kalium-omid und 10 g Kaliumbromat (in den durch die Gleichung an-zeigten Mengen) und Verdünnen der Lösung auf 500 ccm. Als uminiumsalz diente reiner, krystallisierter Kaliumalaun, der genau r jeden Versuch abgewogen wurde.

Die erste Versuchsreihe wurde ausgeführt, um festzustellen, ob

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 548.

[2] MOODY, *Am. Journ. Sc.* (*Sill.*) **20** (1905), 181; *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 423.

vollständige Fällung stattfindet, wenn das Bromid-Bromatgemisch auf das Aluminiumsalz einwirkt. Bei jedem Versuch wurde der Alaun ausgewogen, in einem Becherglase in wenig Wasser gelöst und die Lösung mit dem Bromid-Bromatgemisch versetzt. Bei Versuch 1 kochten wir das Gemisch über einer Flamme, bis nach einer Stunde kein Brom mehr zu entweichen schien, und die abgekühlte Lösung farblos war. Soweit wie möglich wurde der Niederschlag auf ein aschefreies Filter gebracht, gewaschen, geglüht und als Al_2O_3 gewogen; um jedoch den ganzen Niederschlag zu erhalten, war es erforderlich, durch Salzsäure eine am Becherglase festanhaftende Schicht desselben aufzulösen, und aus dieser Lösung das Aluminium durch Ammoniak wieder zu fällen und gesondert zu bestimmen. Bei den Versuchen 2 und 3 erfolgte die Fällung unter Einleiten eines Dampfstromes in die Lösung. Nach einiger Zeit wurde das Einleiten des Dampfes unterbrochen, die Lösung durch Verdampfung, ohne Kochen, konzentriert und wieder Dampf eingeleitet.

Tabelle 1.

Nr.	Angew. $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ in g	Dauer d. Erhitzens in Std.	Angew. KBr in g	Angew. $KBrO_3$ in g	Angew. Al_2O_3 in g	Gef. Al_2O_3 in g	Fehler in g
1	1.0012	1	3.6	1	0.1078	0.1070	−0.0008
2	0.5017	2+2.5	2.0	0.5	0.0539	0.0529	−0.0010
3	0.5029	3+2.5	2.0	0.5	0.0541	0.0559	+0.0018

Bei diesen Versuchen schien die Fällung ziemlich beendigt zu sein; allerdings ist bei Nr. 3 offenbar eine Verunreinigung des Niederschlages eingetreten, die vielleicht durch die längere Behandlung in einem Glasgefäſs hervorgerufen ist. Wie sich jedoch zeigen wird, geht die Reaktion nicht bis zur Bildung von Aluminiumhydroxyd.

Die Menge des unter diesen Bedingungen hydrolytisch abgespaltenen Säureions ergibt sich aus der folgenden Versuchsreihe, bei der Alaun mit dem Bromid-Bromatgemisch unter Bedingungen behandelt wurde, die das Auffangen und Titrieren des bei der Reaktion freigemachten Broms erlaubten.

Der benutzte Apparat bestand aus einem als Destillationsgefäſs benutzten Voit-Kolben, der an das Einlaſsrohr einer Drechselschen Waschflasche angeschmolzen war, die als Vorlage diente, und deren

Auslafsrohr mit einem WILL-VARRENTRAPPschen Absorptionsrohr verbunden war. Der VOIT-Kolben wurde mit 0.5 g in wenig Wasser gelöstem Alaun und 25—30 ccm des Bromid-Bromatgemisches beschickt. Die Lösung wurde die angegebene Zeit gekocht und das freigemachte Brom durch einen Wasserstoffstrom, der durch den ganzen Apparat ging, in die Vorlage übergeführt, die im Zylinder und Absorptionsrohr eine Lösung von 4 g Jodkalium in 200 ccm Wasser enthielt. Das durch die Einwirkung des bei der Reaktion entstehenden Broms freigemachte Jod wurde mit $^1/_{10}$ n.-Natriumthiosulfat unter Anwendung von Stärke als Indikator titriert.

Tabelle 2.

Nr.	Zeit in Stunden	Angew. $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ in g	Angew. KBr in g	Angew. $KBrO_3$ in g	Freigemachtes Brom in g	Theorie für Brom in g	Fehler, bezogen auf Brom in g	Fehler, bezogen auf Al_2O_3 in g
			A) Theorie: 6 Br auf $2KAl(SO_4)_2.12H_2O$.					
1	0.5	0.5000	1.8	0.5	0.2052	0.2527	−0.0475	−0.0101
2	1.5	0.5000	2.16	0.6	0.2064	0.2527	−0.0463	−0.0097
3	2.0	0.5000	2.16	0.6	0.2084	0.2527	−0.0443	−0.0094
4	2.5	0.5000	2.16	0.6	0.2099	0.2527	−0.0408	−0.0091
5	3.5	0.5000	2.16	0.6	0.2119	0.2527	−0.0408	−0.0087
6	4.0	0.5000	2.16	0.6	0.2120	0.2527	−0.0407	−0.0086
			B) Theorie: 5 Br auf $2KAl(SO_4)_2.12H_2O$.					
1	0.5	0.5000	1.8	0.5	0.2052	0.2106	−0.0054	−0.0011
2	1.5	0.5000	2.16	0.6	0.2064	0.2106	−0.0042	−0.0009
3	2.0	0.5000	2.16	0.6	0.2084	0.2106	−0.0022	−0.0005
4	2.5	0.5000	2.16	0.6	0.2099	0.2106	−0.0007	−0.0001
5	3.5	0.5000	2.16	0.6	0.2119	0.2106	+0.0011	+0.0002
6	4.0	0.5000	2.16	0.6	0.2120	0.2106	+0.0014	+0.0003

Aus diesen Versuchen, bei denen ungefähr dreimal soviel Kaliumbromid und Kaliumbromat verwendet wurde, als der vollständigen Hydrolyse des Alauns entspricht, ergibt sich deutlich, dafs die Hydrolyse nicht vollständig ist. Nach 1 Stunde ungefähr sind $^5/_6$ des Säureions freigemacht und diese Menge hat sich nach 4 weiteren Stunden nicht sehr vergröfsert, da die Abscheidung des Broms im gröfseren Teile des Zeitraumes nur sehr langsam vor sich geht.

Bei der folgenden Versuchsreihe wurden die Mengen von Kalium-

bromid und Kaliumbromat sowohl im Verhältnis zueinander als auch zum Aluminiumsalz verändert, um den Einflufs dieser Änderungen auf den Verlauf der Reaktion festzustellen.

Tabelle 3.

Nr.	Zeit in Stunden	Angew. $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ in g	Angew. KBr in g	Angew. $KBrO_3$ in g	Theorie für Brom in g	Gefunden Brom in g	Fehler, bezogen auf Brom in g	Fehler, bezogen auf Al_2O_3 in g
			A) Theorie: 6 Br auf $2KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.					
1	3	0.5000	0.32[1]	0.09[1]	0.2527	0.1437	−0.1090	−0.0232
2	3	0.5000	3.2	0.09	0.2527	0.1814	−0.0713	−0.0152
3	3	0.5000	0.32	0.90	0.2527	0.1853	−0.0674	−0.0144
4	3	0.5000	3.2	0.90	0.2527	0.2182	−0.0345	−0 0073
5	3	0.5000	6.00	2.00	0.2527	0.2199	−0.0328	−0.0069
6	4	0.5000	6.00	2.00	0.2527	0.2229	−0.0298	−0.0063
7	5	0.5000	6.00	2.00	0.2527	0.2320	−0.0207	−0.0044
			B) Theorie: 5 Br auf $2KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.					
1	3	0.5000	0.32[1]	0.09[1]	0.2106	0.1437	−0.0669	−0.0143
2	3	0.5000	3.20	0.09	0.2106	0.1814	−0.0292	−0.0062
3	3	0.5000	0.32	0.90	0.2106	0.1853	+0.0252	−0.0054
4	3	0.5000	3.2	0.90	0.2106	0.2182	+0.0076	+0.0016
5	3	0.5000	6.00	2.00	0.2106	0.2199	+0.0090	+0.0019
6	4	0.5000	6.00	2.00	0.2106	0.2229	+0.0123	+0.0026
7	5	0.5000	6.00	2.00	0.2106	0.2320	+0.0214	+0.0045

Bei dem Ergebnis von Versuch 1, wo die Mengen von Bromid und Bromat einander und den Säureion des Aluminiumsalzes äquivalent waren, ist zu bemerken, dafs die freigemachte Brommenge beträchtlich weniger als $^5/_6$ des Äquivalentes des Säureions ist. Bei Versuch 2 wurde die Bromidmenge, und bei Versuch 3 die Bromatmenge auf das Zehnfache erhöht mit ähnlicher, obwohl unvollständiger Wirkung. Bei Versuch 4, wo sowohl Bromid als Bromat in zehnmal so grofsem Betrage, als dem theoretischen Säureäquivalent entspricht, vorhanden waren, zeigt das Ergebnis, dafs etwas mehr als $^5/_6$ frei gemacht worden sind. Bei den Versuchen 5, 6, 7 zeigte sich, dafs weitere Vermehrung der Bromid- und Bromatmenge und der Kochdauer die Reaktion weiter fortschreiten liefsen, so dafs Brommengen frei gemacht wurden, die erheblich mehr als $^5/_6$ der

[1] Diese Mengen sind dem Säureion des Aluminiumsalzes ungefähr äquivalent.

theoretischen Menge betrugen. Diese Ergebnisse scheinen anzuzeigen, dafs die hydrolytische Spaltung begünstigt wird durch starke Vermehrung des Bromids, des Bromats oder beider; sie bestätigen den natürlichen Schlufs, dafs die Produkte der Einwirkung von Bromid und Bromat auf Aluminiumsulfat wesentlichen Anteil an der hydrolytischen Spaltung nehmen, ebenso wie das Sulfat selbst. Diese Produkte nehmen natürlich mit der Konzentration der reagierenden Stoffe zu. Bei sehr grofsem Überschufs von Bromid und Bromat und längerem Kochen müfste natürlich zu erwarten sein, dafs die Hydrolyse vollständig verläuft, und so viel Brom frei gemacht wird, wie der ganzen Menge des Säureions entspricht.

Experimentelle Schwierigkeiten, wie die Notwendigkeit, häufig während des Kochens Wasser nachzufüllen, und die periodische Titration des in der Vorlage freigemachten Jods, liefsen Versuche, die über viele Stunden ausgedehnt waren, von zweifelhaftem Wert erscheinen. Als jedoch der bei Versuch 7 im Voit-Kolben verbliebene Rückstand mit einem Gemisch von 1 g Kaliumjodid und 0.5 g Kaliumjodat behandelt wurde, zeigte das beim weiteren einstündigem Kochen freigemachte Jod, dafs das Säureion fast vollständig abgespalten war.

Das Jodid-Jodatgemisch ist aufserordentlich empfindlich gegen die Einwirkung kleiner Mengen freier Säure. Versuche zeigten, dafs das Bromid-Bromatgemisch gleichfalls ein sehr empfindlicher Indikator für freie Säure ist. 0.00018 g Schwefelsäure reichten hin, beim Kochen eines Bromid-Bromatgemisches im Voit-Kolben unter den geschilderten Versuchsbedingungen Brom frei zu machen.

Dafs der Fortschritt der hydrolytischen Spaltung bei dem Jodid-Jodatgemisch ein sehr viel schnellerer ist, wird wahrscheinlich durch die spezifische Wirkung dieser Stoffe auf das basische Aluminiumsulfat zu erklären sein, nicht aber durch die vollständigere Entfernung der freien Säure.

In diesem Zusammenhang ist noch darauf hinzuweifsen, dafs, wie bereits Moody[1] gezeigt hat, das Jodid-Jodatgemisch im mäfsigen Überschufs das bei der Einwirkung auf Zinksulfat entstehende basische Salz nicht weiter hydrolysiert. Ein gehöriger Überschufs des Bromid-Bromatgemisches kann in nicht allzulanger Zeit die Hydrolyse des Aluminiumsulfats bis zu einem ziemlich bestimmten Punkt bringen, der ungefähr der Abspaltung von $^5/_6$ des Säureions

---

[1] Moody, *Am. Journ. Sc.* (*Sill.*) 22 (1906), 184.

entspricht, während das Jodid-Jodatgemisch unter ähnlichen Bedingungen bei längerer Einwirkung praktisch das gesamte Säureion entfernt.

Einige Versuche zur Prüfung des Einflusses eines Gemisches von Kaliumchlorid und Kaliumchlorat zeigten, dafs die Hydrolyse des Aluminiumsulfats unter sonst ähnlichen Verhältnissen nur sehr gering ist, im Vergleich mit der Hydrolyse, die unter der Wirkung des Bromid-Bromatgemisches und des Jodid-Jodatgemisches eintritt.

The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1907.

Kalium-Ammonozinkat.

Ein Vertreter einer neuen Klasse von Verbindungen.

Von

EDWARD C. FRANKLIN.[1]

Einleitung.

Nach dem Programm, das System der Ammonosäuren, Ammonobasen und Ammonosalzen auszubauen, welches in diesem Laboratorium in Angriff genommen wurde, ist es Herrn F. F. FITZGERALD[2] gelungen, ein Ammoniak-Analogon des Kaliumzinkats herzustellen, dessen Bildung man allgemein[3] annimmt, wenn metallisches Zink, Zinkoxyd oder Zinkhydroxyd in wässerigen Lösungen von Kaliumhydroxyd gelöst werden. Er erhielt dieses Ammono-Salz, dem er die Formel $Zn(NHK)_2.2NH_3$ zuerteilte, durch Einwirkung einer Lösung von Kaliumamid in Ammoniak auf metallisches Zink und auf Zinkamid nach den Gleichungen:

$$Zn + 2KNH_2 + Am = Zn(NHK)_2.2NH_3 + H_2$$
$$Zn(NH_2)_2 + 2KNH_2 = Zn(NHK)_2.2NH_3.$$

Diese Gleichungen entsprechen offenbar den Reaktionen, durch die COMEY und JACKSON[4] die Verbindungen $Zn_3O_6Na_4H_2.19H_2O$ und $(ZnO_2NaH)_2.7H_2O$ und FÖRSTER und GÜNTHER[5] die Verbindung $Zn<{ONa \atop OH}.3H_2O$ erhielten.[6] Leider wurde FITZGERALDS Unter-

---

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

[2] *Journ. Am. Chem. Soc.* 29, 656.

[3] ABEGGS Handbuch d. anorg. Chem. 2, 2. 388.

[4] *Am. Chem. Journ.* 11, 145.

[5] *Zeitschr. f. Elektroch.* 6, 301.

[6] Es ist zu bemerken, dafs diese Verbindung wahrscheinlich identisch ist mit der Verbindung $(ZnO_2NaH)_2.7H_2O$, von COMEY und JACKSON, insofern die beiden Produkte sich in der Zusammensetzung nur durch $^1/_2$ Molekel Wasser unterscheiden.

suchung durch das grofse Erdbeben im April 1906 ein plötzliches Ende bereitet, bevor ein vollständig zufriedenstellender Beweis der Zusammensetzung seines Produktes erbracht war. Im Hinblick auf die Wichtigkeit, endgültig die Existenz einer zu dieser Gruppe des Ammoniaksystemes gehörenden Verbindung festzustellen, hat der Verfasser die Untersuchung von Herrn Fitzgerald fortgesetzt, und es ist ihm dabei gelungen, eine schön krystallisierte Verbindung herzustellen, deren Analyse mit Sicherheit zu der Formel $Zn(NHK)_2 . 2NH_3$ oder $Zn(NH_2)_2 . 2KNH_2$ führten, wodurch die früheren Ergebnisse bestätigt wurden.

Darstellung des reinen Kaliums-Ammonozinkats.

Die reine Verbindung ist hergestellt worden durch die Einwirkung von überschüssigem, in flüssigem Ammoniak gelösten Kaliumamid auf reines, wasserfreies ammoniakalisches Zinkjodid nach der Gleichung:

$$ZnJ_2 . 4NH_3 + 4KNH_2 = Zn(NHK)_2 . 2NH_3 + 2KJ + 2NH_3 .$$

Die Einzelheiten der Versuche wurden in der folgenden Weise ausgeführt, wobei die bereits früher[1] beschriebenen Apparate und Verfahren zur Anwendung kamen. Reines metallisches Kalium mit wenigen Milligrammen Platinschwarz wurde in den einen Schenkel des Apparates hineingebracht, worauf dieser mit dem Gebläse geschlossen wurde. In den anderen Schenkeln kam dann das Zinksalz, das in einem Ammoniakstrom zu einer vollkommen klaren, farblosen Flüssigkeit geschmolzen war. Hierauf wurde die Röhre wie gewöhnlich zugeschmolzen. Sobald die Umwandlung des metallischen Kaliums in Kaliumamid vollendet war, wurde dessen Lösung im Überschufs in den Schenkel mit dem Zinkjodid hineingebracht. Zinkjodid als solches ist nur im begrenzten Mafse löslich. Zusatz einer geringen Menge von Kaliumamid erhöht die Löslichkeit des Zinksalzes beträchtlich, ein Verhalten, dessen Erklärung noch nicht vorliegt. Vermehrt man die Menge des Kaliumamids, so entsteht schliefslich ein bleibender flockiger Niederschlag, der in Gegenwart eines Überschusses des Fällungsmittels allmählich im Laufe einiger Stunden sich in eine Masse dichter, farbloser, gut ausgebildeter Krystalle verwandelt. Nach mehrmaligem Auswaschen erhält man das Salz rein.

---

[1] *Journ. Am. Chem. Soc.* 27, 830 und *Z. anorg. Chem.* 46, 1.

Analysenmethode.

Für die Analyse wurde das Rohr mit dem reinen Salz von dem übrigen Teil des Apparates getrennt, und von seinem gasförmigen Inhalt mit Hilfe einer Quecksilberpumpe bei gewöhnlicher Temperatur befreit. Das Rohr wurde gewogen, der Inhalt herausgenommen, sodann wieder evakuiert und abermals gewogen. Hierdurch erhält man das Gewicht des Salzes, das während dieses Prozesses nicht Zeit hat, mit der Luft in Berührung zu kommen oder anderweitig Wasser aufzunehmen. Die in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöste Substanz wird in aliquote Teile geteilt; in einem derselben bestimmt man den Stickstoff durch Destillation mit Kaliumhydroxyd und Titration des Destillates nach der gewöhnlichen volumetrischen Analyse für Ammoniak. In einem anderen Teil der Lösung fällt man das Zink durch Zusatz einer gemessenen Menge einer Natriumcarbonatlösung von bekanntem Gehalt im Überschufs, digeriert sodann die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis alles Ammoniak vollständig entfernt und das Zink gänzlich ausgefällt ist. Das Filtrat vom Zinkcarbonat wird mit Chlorwasserstoff angesäuert, die Lösung trocken gedampft und geglüht, wobei sich ein Gemisch von bekanntem Natriumchloridgehalt ergibt.

Analytische Daten.

Die folgenden analytischen Ergebnisse sind erhalten worden:

Präparat I. $^1/_4$ von 0.5962 g der Substanz gab 0.0398 g Stickstoff, ein weiteres $^1/_4$ gab 0.0586 g Zinkoxyd.

Präparat II. Die Hälfte von 0.6858 g dieses Präparates gab 0.0930 g Stickstoff, die andere Hälfte gab 0.1367 g Zinkoxyd und 0.2446 g Kaliumchlorid.

Präparat III. Die Hälfte von 0.7424 g der Substanz gab 0.1008 g Stickstoff, $^1/_4$ derselben Menge gab 0.0727 g Zinkoxyd und 0.1338 g Kaliumchlorid.

Aus diesen Ergebnissen wurden die folgenden Prozentgehalte der Bestandteile berechnet:

Berechnet für		Gefunden		
$Zn(NHK)_2.2NH_3$		I.	II.	III.
N	27.04	26.7	27.1	27.1
Zn	31.44	31.5	31.9	31.4
K	37.70	—	37.5	37.7

Es ist hier zu erwähnen, dafs die Abweichungen in den analytischen Daten von FITZGERALD ohne Zweifel durch die Gegenwart von Wasser verursacht wurden, von dem sehr kleine Mengen hydrolytisch auf das Ammonosalz wirken, wobei Ammoniak freigemacht wird und die Hydroxyde von Zink und Kalium entstehen.

In dieser Beziehung ist es von Interesse zu bemerken, dafs der Verfasser bei seinen Versuchen, diese Verbindung in einem Apparat, der für das Arbeiten mit flüssigen Ammoniaklösungen unter Atmosphärendruck bestimmt ist, herzustellen, zu filtrieren und zu waschen, immer Produkte erhielt, deren Ammoniakgehalt zu niedrig, deren Kalium- und Zinkgehalt zu hoch waren. Diese Ergebnisse sind nach seiner Ansicht darauf zurückzuführen, dafs es unmöglich ist, alle Spuren Feuchtigkeit beim Arbeiten mit so kalten Flüssigkeiten, wie es Ammoniak bei niedrigem Druck ist, auszuschliefsen. Die Feuchtigkeit findet wahrscheinlich ihren Weg durch die zahlreichen Stopfen und Hähne, die angewendet werden.

Eigenschaften des Salzes.

Kalium-Ammonozinkat ist in flüssigem Ammoniak nur wenig löslich, löst sich aber energisch und unter starker Wärmeentwickelung in verdünnten wässerigen Säuren. Es ist auch löslich in Lösungen von Ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak. Wasser wirkt heftig darauf ein unter Bildung von Ammoniak, Zinkhydroxyd und Kaliumhydroxyd. Sogar beim kurzen Verweilen an der Luft bringt deren Feuchtigkeit eine oberflächliche klebrige Schicht auf den klaren trockenen Krystallen hervor. Das Salz ist nicht explosiv. Beim Erhitzen im Vakuum bleibt Kaliumammonozinkat bis 160° unverändert. Wird die Temperatur erhöht, so schmilzt die Substanz und gibt Ammoniak ab. Ein Präparat, welches einige Stunden auf 250° erhitzt war, bis die Entwickelung von Ammoniak praktisch aufgehört hatte, gab 11.3 % Ammoniak ab und hinterliefs einen dunklen, mifsfarbigen Rückstand, der nach der Analyse 18.7 % Stickstoff, 36.89 % Zink und 44.7 % Kalium enthielt. Eine andere Probe verlor beim längeren Erhitzen auf 300° 11.6 % Ammoniak und gab einen Rückstand mit 18.8 % Stickstoff. Die Entwickelung von $1^1/_2$ Molekeln Ammoniak aus $Zn(NHK)_2.2NH_3$ würde einen Verlust von 12.3 % bedingen, während eine Verbindung der Zusammensetzung $Zn(NHK)_2.{}^1/_2NH_3$ 19.2 % Stickstoff, 35.8 % Zink und 43.1 % Kalium enthalten würde. Wenn die Temperatur erhöht wird, so

entweicht Ammoniak. gemischt mit permanenten Gasen, und gleichzeitig setzen sich Ringe von metallischem Kalium und Zink an dem kühleren Ende des Rohres an. Als eine dritte Probe viele Stunden lang auf 325° erhitzt wurde, verlor sie 14.8 % ihres Gewichtes, woraus sich offenbar ergibt, dafs auch bei dieser Temperatur nicht alles Krystallammoniak ausgetrieben wird. Als die Röhren nach dem Erhitzen dieser Präparate auf 250° und höhere Temperaturen geleert wurden, zeigten sich die Glaswände von dem geschmolzenen Salz stark abgegriffen, eine Tatsache, die zur Erklärung der abweichenden Analysenereignisse geeignet ist, und gleichzeitig von allen weiteren Versuchen abhielt, eine bestimmte Verbindung durch Entfernung von Ammoniak aus der Verbindung $Zn(NHK)_2.2NH_3$ zu erhalten. Bei einem Versuch wurde ein mit Platin ausgekleidetes Rohr verwendet, in der Hoffnung, dafs auf diese Weise bestimmte Resultate erhalten werden können. Es fand sich jedoch, dafs das geschmolzene Metall auch das Platin angriff. Trotzdem weisen die erhaltenen Resultate auf die wahrscheinliche Existenz einer Verbindung der Zusammensetzung $Zn(NHK)_2.{}^1/_2NH_3$ hin.

Zusammenfassung.

Durch die mitgeteilte Untersuchung ist gezeigt worden, dafs ein Kalium-Ammonozinkat, ein Ammoniakanalogon des hypothetischen wasserhaltigen Kaliumzinkats, und zwar in Form einer gut definierten krystallisierten Verbindung, erhalten werden kann, durch die Einwirkung einer Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak auf metallisches Zink, auf Zinkamid, oder auf Zinkjodid nach den folgenden Gleichungen:

1. $Zn + 2KNH_2 + Am = Zn(NHK)_2.2NH_3 + H_2$
2. $Zn(NH_2)_2 + 2KNH_2 = Zn(NHK)_2.2NH_3$
3. $ZnJ_2.4NH_3 + 4KNH_2 = Zn(NHK)_2.2NH_3 + 2KJ + Am.$

Stanford, University, California, Juni 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1907.

Die spezifische Wärme fester Stoffe bei konstantem Volumen und das Gesetz von Dulong und Petit.

Von

Gilbert Newton Lewis.[1]

Das Studium der Beziehung zwischen der spezifischen Wärme von Gasen bei konstantem Volumen und konstantem Druck hat zu einer Reihe wichtiger theoretischer Schlüsse geführt, während wir bei den festen und flüssigen Stoffen bisher nur mit der spezifischen Wärme bei konstantem Druck vertraut sind. Die spezifische Wärme einer flüssigen oder festen Substanz bei konstantem Volumen zu bestimmen, dürfte ein schwieriges Unternehmen sein. Glücklicherweise ist es möglich, lediglich unter der Annahme der Gültigkeit der zwei thermodynamischen Gesetze, aus vorhandenen Daten diese wichtige Gröfse zu berechnen.

Die innere Energie bei konstanter Temperatur ist bei einem Gase fast unabhängig vom Volumen, sie kann sich aber bei einer Flüssigkeit oder einem festen Stoff sehr beträchtlich mit dem Volumen ändern. Abgesehen von seltenen Ausnahmen nimmt sie mit zunehmendem Volumen zu. Die Differenz zwischen den spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen ist hauptsächlich dieser Änderung der inneren Energie mit dem Volumen zuzuschreiben, wie ich in einer früheren Mitteilung gezeigt habe,[2] wo die folgende rein thermodynamische Gleichung erhalten wurde.

$$c_p - c_v = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T\right]. \tag{1}$$

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

[2] Lewis, Entwickelung und Anwendung einer allgemeinen Gleichung für freie Energie und physiko-chemisches Gleichgewicht (Gleichung 38). *Proc. Amer. Acad.* 35 (1899), 1; *Zeitschr. phys. Chem.* 32 (1900), 364.

c_P und c_v sind die beiden spezifischen Wärmen, E und v sind innere Energie und Volumen von 1 g Substanz bei der absoluten Temperatur T und dem Druck P.

Aufser dieser Gleichung haben wir die thermodynamische Fundamentalgleichung, die Druck und Temperatur irgendeiner Substanz in Verbindung bringt, nämlich:

$$P + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v. \tag{2}$$

Vereinigt man diese beiden Gleichungen, so erhält man

$$c_P - c_v = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v.$$

Nun ist nach den Prinzipien der partiellen Differenziation

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T} \text{ und daher } c_P - c_v = -T\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T}. \tag{3}$$

Der Kompressionskoeffizient α und der Koeffizient der thermischen Ausdehnung β sind in der gebräuchlichen Weise durch die Gleichungen

$$\alpha = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \text{ und } \beta = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

definiert. Vereinigt man diese Gleichungen mit (3), so erhält man

$$c_P - c_v = \frac{T\beta^2 v}{\alpha}. \tag{4}$$

Diese genaue thermodynamische Gleichung erlaubt uns, aus der spezifischen Wärme bei konstantem Druck die spezifische Wärme bei konstantem Volumen für irgendeine Substanz zu berechnen, sofern ihre Kompressionskoeffizienten und ihre thermische Ausdehnung bekannt sind.

Nach der Theorie von van der Waals ist die spezifische Wärme bei konstantem Volumen für jede nicht assoziierte Substanz im flüssigen und gasförmigen Zustand gleich, ein Schlufs, der sehr allgemein angenommen worden ist.[1] Gleichung 4 gibt ein Mittel, diese

---

[1] Nernst, Theoretische Chemie, (4. Aufl.), S. 240.

Ansicht direkt zu prüfen, und ich hoffe, diese interessante Frage demnächst ausführlicher zu besprechen. In dieser Mitteilung sollen die entwickelten Prinzipien zur Berechnung der spezifischen Wärmen der festen Elemente bei konstantem Volumen benutzt werden. Auf die Wichtigkeit dieser Anwendung von Gleichung 4 im Hinblick auf das Gesetz von DULONG und PETIT war meine Aufmerksamkeit durch Prof. A. A. NOYES gelenkt worden.

Wird in Gleichung 4 das Grammatom als Einheit der Masse an Stelle des Grammes verwendet, so mufs c_P und c_v ersetzt werden durch C_P und C_v, die entsprechenden Atomwärmen, und v durch V, das Atomvolumen. Wird als Einheit des Druckes die Megadyne für 1 qcm, oder die Megabare gewählt, und als Einheit des Volumens das Kubikzentimeter, so hat C_P und C_V die Dimensionen des Megergs pro Grad. Zieht man vor, dies in Calorien für 1° auszudrücken, so mufs der Faktor 41.78 eingeführt werden, und Gleichung 4 wird

$$C_P - C_v = \frac{T\beta^2 V}{41.78\,\alpha}. \tag{5}$$

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse, die man bei der Anwendung von Gleichung 5 auf alle festen Elemente erhält, für die α und β bekannt ist. Ausgenommen sind die Nichtmetalle mit einem Atomgewicht unter 35. Die letzteren sind die Elemente, die bedeutend von dem Gesetz von DULONG und PETIT abweichen. Die Werte sind alle für 20° angegeben, da für diese Temperatur die sehr sorgfältigen Bestimmungen der Kompressibilität von T. W. RICHARDS und seinen Mitarbeitern zur Verfügung stehen. Aus ihrer Arbeit[1] sind die drei ersten Kolumnen der Tabelle direkt entnommen. Die erste gibt die angenäherten Atomgewichte der Elemente; die zweite die Atomvolumina in Kubikzentimetern; die dritte die Kompressibilitätskoeffizienten, bei denen der Druck in Megadynen für 1 qcm gemessen ist. Die vierte Kolumne enthält die Koeffizienten der Wärmeausdehnung. Diese sind aus der Tabelle von LANDOLT und BÖRNSTEIN entnommen und so gut wie möglich für 20° interpoliert. Die fünfte Kolumne enthält die Werte von $C_P - C_v$ in Calorien pro Grad, berechnet nach Gleichung 5; die sechste Kolumne enthält die Atomwärmen bei konstantem Druck, ausgedrückt in Calorien pro Grad. Die von GAEDE[2] für Sb, Pb, Cd, Cu, Pt, Zn und

[1] Publication of the Carnegie Institution 76 (1907).

[2] *Physik. Zeitschr.* 4 (1902), 105.

Sn in der Nähe von 20° erhaltenen Werte sind direkt aus seiner Arbeit entnommen. Die anderen Werte stammen aus den Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN und sind für 20° interpoliert mit Hilfe der von RICHARZ und WIGAND[1] erhaltenen Temperaturkoeffizienten. In einigen Fällen konnte eine gewisse Auswahl getroffen werden, indem man die wahrscheinlichsten Werte der spezifischen Wärme aussuchte. Doch wurde diese Wahl in jedem Falle vor der endgültigen Berechnung getroffen, um sie ohne Vorurteil vornehmen zu können. Die siebente Kolumne (Δ_1) zeigt die Abweichungen der verschiedenen Werte von C_P vom Mittel. Die achte Kolumne gibt die Werte der Atomwärmen bei konstantem Volumen in Calorien pro Grad. Die letzte Kolumne (Δ_2) zeigt die Abweichungen der verschiedenen Werte von C_v vom Mittel. In den letzten 5 Kolumnen ist nur eine Dezimalstelle angegeben, da für eine Anzahl von Elementen eine weitere Stelle wegen der für α und C_P erhältlichen unzuverlässigen Daten ohne Bedeutung wäre.

Die Tabelle zeigt, dafs der Mittelwert von C_v für 19 Elemente $^3/_{10}$ einer Einheit unter dem Mittelwerte von C_P liegt. Die mittlere

	1 Atomgewicht	2 V	3 $\alpha \times 10^6$	4 $\beta \times 10^6$	5 $C_P - C_V$	6 C_P		7 Δ_1	8 C_V		9 Δ_2
Na	23.0	28.7	15.4	72	0.5	6.9		0.7	6.4		0.5
Mg	24.4	13.3	2.7	25	0.2	6.0		0.2	5.8		0.1
Al	27.1	10.1	1.3	23	0.2	5.8		0.4	5.6		0.3
K	39.1	4[illegible].5	31.5	83	0.6	7.1		0.9	6.5		0.6
Fe	55.9	7.1	0.40	10	0.1	6.0		0.2	5.9		0.0
Ni	58.7	6.7	0.27	13	0.2	6.1		0.1	5.9		0.0
Cu	63.6	7.1	0.54	16	0.2	5.8		0.4	5.6		0.3
Zn	65.4	9.5	1.5	29	0.3	6.0		0.2	5.7		0.2
Pd	107	9.3	0.38	11	0.2	6.1		0.1	5.9		0.0
Ag	107.9	10.3	0.84	19	0.3	6.1		0.1	5.8		0.1
Cd	112.5	13.0	1.9	28	0.3	6.2		0.0	5.9		0.0
Sn	119	16.2	1.7	22	0.3	6.4		0.2	6.1		0.2
Sb	120	17.9	2.2	11	0.1	6.0		0.2	5.9		0.0
J	127	25.7	13.0	84	0.9	6.9		0.7	6.0		0.1
Pt	195	9.1	0.21	9	0.2	6.1		0.1	5.9		0.0
Au	197	10.2	0.47	14	0.3	6.2		0.0	5.9		0.0
Tl	204	17.2	2.6	28	0.3	6.4		0.2	6.1		0.2
Pb	207	18.2	2.2	29	0.4	6.3		0.1	5.9		0.0
Bi	208	21.2	2.8	13	0.1	6.3		0.1	6.2		0.3
					Mittel:	6.2	+	0.26	5.9	+	0.15
Mittel unter Ausschlufs der vier ersten Werte:						6.2		0.18	5.9		0.09

[1] *Ann. d. Phys.* [4] 22 (1907), 64.

Abweichung der einzelnen Werte vom Mittel ist beträchtlich kleiner für C_v als für C_P. Wahrscheinlich sind beim Natrium und Kalium die Werte für Δ_2 in keinem Falle gröfser als der durch Versuchsfehler bedingte mögliche Fehler von C_v. Schliefst man die ersten 4 Elemente aus, so wird der Mittelwert von C_P für die verbleibenden 15 Elemente 6.2 und die mittlere Abweichung von diesem Mittel beträgt 0.18. Der Mittelwert von C_v ist 5.9 und die mittlere Abweichung beträgt 0.09, also nur die Hälfte der mittleren Abweichung von C_P. Dieses Ergebnis ist ohne Zweifel nicht zufällig. Das Gesetz von Dulong und Petit kann deswegen mit einer Abänderung folgendermafsen ausgedrückt werden: Innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler ist die Atomwärme bei konstantem Volumen, bei 20°, dieselbe für alle festen Elemente, deren Atomgewichte gröfser sind, als das des Kaliums.

Ob dies Gesetz auch für andere Temperaturen gültig ist, kann erst angegeben werden, wenn die Änderung der Kompressibilität mit der Temperatur untersucht ist. C_P nimmt in einigen Fällen sehr schnell mit der Temperatur zu, aber der Ausdruck $C_P - C_v$ wächst wahrscheinlich gleichfalls. Es ist deswegen nicht unwahrscheinlich, dafs C_v von der Temperatur fast unabhängig ist.

Research Laboratory of Physical Chemistry. Massachusetts Institute of Technology, 25. Juni 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1907.

Die Bestimmung von kleinen Antimonmengen nach dem Verfahren von Berzelius-Marsh.

Von

CHARLES ROBERT SANGER und JAMES ANDREW GIBSON.[1]

Mit 3 Figuren im Text.

Das BERZELIUS-MARSHsche Verfahren ist mit Erfolg für die quantitative Bestimmung von Arsen angewandt worden. Einerseits ist das zuerst von BERZELIUS selbst[2] vorgeschlagene Verfahren, den „Spiegel" zu wägen, sorgfältig von GAUTIER,[3] CHITTENDEN und DONALDSON[4] und einigen anderen ausgearbeitet worden und für Fälle anwendbar gemacht, wo die zu bestimmende Arsenmenge für die Fällung als Sulfid zu klein ist oder wo die Abscheidung des letzteren nicht zweckmäfsig sein würde; andererseits haben in den Fällen, wo der Arsenspiegel für die Wägung nicht ausreicht oder für die schnelle Bestimmung sehr kleiner Mengen vielfach Methoden Anwendung gefunden, welche der von dem einen von uns beschriebenen[5] ähnlich sind.

Die Ausdehnung der gravimetrischen BERZELIUS-MARSH-Methode auf die Bestimmung von Antimon ist deswegen unmöglich, weil unter den gewöhnlichen Umständen ein grofser Teil des Antimons sich auf dem Zink in der Reduktionsflasche niederschlägt und nicht als Wasserstoffverbindung aus der Lösung herausgeht. Bei dem Versuch, das Verfahren von SANGER[5] auf die Bestimmung kleiner

---

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL-Berlin.

[2] BERZELIUS, *Jahresbericht* 17 (1837), 191. Die Zersetzung des Arsenwasserstoffs durch Erhitzen des Rohres wurde auch von LIEBIG, *Ann.* 23 (1837), 217, vorgeschlagen, die Idee, das Arsen zu wägen, scheint aber von BERZELIUS herzustammen.

[3] *Bull. Soc. Chim.* [2] 24 (1876), 250.

[4] *Am. Chem. Journ.* 2 (1881), 235; *Chem. News* 43 (1881), 21.

[5] *Proc. Am. Acad.* 26 (1891), 24; *Am. Chem. Journ.* 13 (1891), 431; Auszug in *Journ. Chem. Soc.* 62 (1892), 382; *Journ. Soc. Chem. Ind.* 11 (1892), 370; *Chem. Centrbl.* 63 (1892), 335; *Ber.* 25 (1892), R. 47; *Zeitschr. analyt. Chem.* 38 (1899), 137 u. 377.

Antimonmengen auszudehnen, stiefsen wir nicht nur auf diese Schwierigkeit, sondern auch auf die bekannte Unregelmäfsigkeit bei der Abscheidung des Antimons in dem erhitzten Rohr, da die Temperatur, bei welcher der Antimonwasserstoff sich zersetzt, so niedrig ist, dafs ein grofser Teil des Niederschlages in dem weiteren Teil des Rohres entsteht. Deswegen war es nicht möglich, eine Reihe von Vergleichsspiegeln unter diesen Umständen zu erhalten. Wir haben jedoch gefunden, dafs diese beiden Übelstände sich überwinden lassen, und dafs kleine Mengen Antimon in Lösung praktisch vollständig in Antimonwasserstoff verwandelt werden können, der beim geeigneten Erhitzen Antimon in solcher Form abscheidet, dafs die Bestimmung mit ziemlicher Genauigkeit durch Vergleich mit Standardspiegeln möglich ist.

Um zu diesem Ergebnis zu gelangen, wurden zwei Untersuchungen ausgeführt. Die erste betraf den Einflufs der Konzentration der Antimonionen auf die Ausfällung des Antimons auf dem Zink, die zweite befafste sich mit dem Einflufs der Temperatur und des Querschnittes der erhitzten Röhre auf die Bildung des Spiegels.

I. Die Entwickelung von Antimonwasserstoff in dem Reduktionsgefäfs.

Eine Lösung von reinem, umkrystallisierten Brechweinstein wurde in solcher Konzentration bereitet, dafs 10 g 0.0996 g metallisches Antimon enthielten (Mittel von 5 Bestimmungen des Antimons als Pentasulfid, auch durch die unten angegebene volumetrische Methode bestätigt). Eine bestimmte Menge dieser Lösung wurde in kleinen Anteilen in das Reduktionsgefäfs (s. Fig. 2) hineingebracht, welches 0.5 g Zink und 20 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 12) enthielt. Der entwickelte Antimonwasserstoff wurde durch einen Wasserstoffstrom durch ein heifses Rohr nach dem unten beschriebenen Verfahren hindurchgeführt, ohne dafs jedoch das Rohr wie bei der Bestimmung von Arsen im weiteren Teile erhitzt wurde. Nachdem sich das Antimon in dem erhitzten Rohr so vollständig wie möglich abgeschieden hatte, bestimmten wir die Menge dieses Niederschlages sowie die auf dem Zink ausgeschiedene Menge und den noch in Lösung verbliebenen Rest. Das Volumen der Flüssigkeit im Reduktionsgefäfs war annähernd in allen Fällen dasselbe.

Um die Menge des im erhitzten Rohr abgeschiedenen Antimons zu finden, wurde der Teil des Rohres mit dem Niederschlag ge-

wogen, der Spiegel in Chlorwasserstoffsäure und Kaliumchlorat gelöst und das Gewicht des Rohres nach dem Waschen mit Alkohol und Äther nochmals festgestellt.

Das im Reduktionsgefäſs zurückbleibende Antimon und Zink wurden filtriert, gewaschen und in Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz von wenig Kaliumchlorat gelöst. Das Antimon in dieser Lösung bestimmten wir nach der jodometrischen Methode von GOOCH und GRÜENER.[1] Die chlorfreie Lösung wurde reduziert durch Kochen mit Kaliumjodid im Überschuſs von Schwefelsäure und Weinsäure. Etwa zurückbleibendes Jod wurde durch vorsichtigen Zusatz von etwa $^1/_{100}$ norm.-schwefliger Säure beseitigt und die Lösung nach Neutralisation mit Natriumhydroxyd und Zusatz von Natriumbikarbonat mit Jod titriert.

Im Filtrat vom metallischen Antimon und Zink wurde das nichtreduzierte Antimon in Lösung gleichfalls durch Titration mit Jod festgestellt.

Vier Bestimmungsreihen wurden ausgeführt, wobei gewogene Mengen der Brechweinsteinlösung die 150, 100, 50 und 10 mg Antimon entsprachen, zur Anwendung kamen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Analysen von Kolumne *c* und *d* in Reihe A und B wurden mit Hilfe von annähernd $^1/_{10}$ norm. Jodlösung ausgeführt, deren Gehalt mit Hilfe von Thiosulfat und Kaliumbichromat gegen reines Eisen eingestellt war. Bei den Reihen C und D wurde eine ungefähr $^1/_{100}$ norm. Lösung von Jod verwendet, deren Gehalt festgestellt war durch eine aus der $^1/_{10}$ norm. Lösung bereiteten Thiosulfatlösung.

(S. Tabelle 1, S. 208.)

Eine Prüfung dieser Tabelle zeigt, daſs offenbar eine beträchtliche Menge von nichtreduziertem Antimon in der Lösung vorhanden ist, und daſs nicht alles angewendete Antimon wieder gefunden wird, ausgenommen die Reihe D, wo die gefundene Menge gröſser ist als die angewandte. Obwohl die Verunreinigungen im Zink offenbar zu klein waren, die Reaktion in irgend einer Weise zu beeinflussen, war doch vielleicht die Zinkmenge, die absichtlich klein gewählt war, um die Einführung groſser Mengen in die zu titrierende Lösung zu vermeiden, nicht ausreichend für die Reduktion. Man kann vermuten, daſs eine vollständigere Reduktion dasselbe Verhältnis

---

[1] *Am. Journ. Sc. (Sill.)* **42** (1891), 213.

Tabelle 1.

Nr.	*a* mg Sb angew.	*b* mg Sb im Rohr abgeschieden	*c* mg Sb a. d. Zink niedergeschlagen	*d* mg Sb nicht reduziert	*e* Verhältnis *c*/*b*
			Reihe A		
1	147.8	9.6	106.8	14.3	11.1
2	156.1	13.8	117.7	7.6	8.5
3	149.2	19.2	105.0	9.6	5.5
4	152.0	19.6	90.0	26.9	4.6
5	151.0	12.9	136.7	12.3	10.6
6	152.9	16.9	100.1	19.7	5.9
				Mittel von Reihe A	7.7
			Reihe B		
1	101.5	17.3	71.9	7.1	4.2
2	100.9	21.6	verloren	verloren	—
3	100.9	20.0	65.3	5.5	3.3
4	100.7	12.8	73.5	11.2	5.7
5	100.3	13.5	verloren	4.7	—
6	100.5	15.7	64.4	7.4	4.1
				Mittel von Reihe B	4.3
			Reihe C		
1	49.7	13.3	28.3	3.6	2.1
2	49.7	14.9	22.7	3.6	1.5
3	49.7	11.7	27.4	6.3	2.3
4	49.7	verloren	24.9	2.9	—
5	49.7	16.9	21.8	3.9	1.3
				Mittel von Reihe C	1.8
			Reihe D		
1	9.4	7.8	1.8	1.4	0.2
2	10.4	8.7	1.0	1.9	0.1
3	9.5	4.9	2.2	4.7	0.4
4	9.5	5.7	2.0	2.7	0.3
5	9.6	8.7	1.4	3.2	0.2
6	9.6	7.8	2.0	3.3	0.3
				Mittel von Reihe D	0.3

zwischen ausgefälltem Antimon und entwickeltem Antimonwasserstoff gegeben haben würde. Wir nehmen an, daſs die mangelhafte Übereinstimmung zwischen den angewandten und gefundenen Antimonmengen durch die Fehler bei der Titration solch kleiner Beträge erklärt werden.

Trotz dieses wenig günstigen Ausfalles der Versuche scheint es uns, daſs die Ergebnisse darauf hindeuten, daſs praktisch kleine Antimonmengen im Marsh-Apparat in Hydrid verwandelt und als

ischer Spiegel bestimmt werden können. Zu diesem Schlusse ; man durch eine Betrachtung der Mittelwerte in jeder Reihe s Verhältnis des auf dem Zink ausgefällten Antimons zu dem ıitzten Rohr abgeschiedenen. Dieses Verhältnis ändert sich 7 in Reihe A zu 0.3 eihe D, und zwar ətzmäſsiger Weise und zufällig. Wenn man Ergebnisse aufzeichnet, man die folgende in der die Ordinaten ıngen des angewandten ons und die Abszissen erhältnis des auf dem niedergeschlagenen Anzu dem im erhitzten abgeschiedenen dar-(Fig. 1). Aus einer ıg dieser Kurve scheint u ergeben, daſs Antiəngen unter 1 mg im tionsapparat praktisch ndig in Antimonwassererwandelt werden, und ben unter dieser Andie Methode weiter rbeitet, da hierbei die ılich für die Bestimangewandten Antimonn in keinem Falle .1 mg hinausgehen und ılich weit geringer sind.

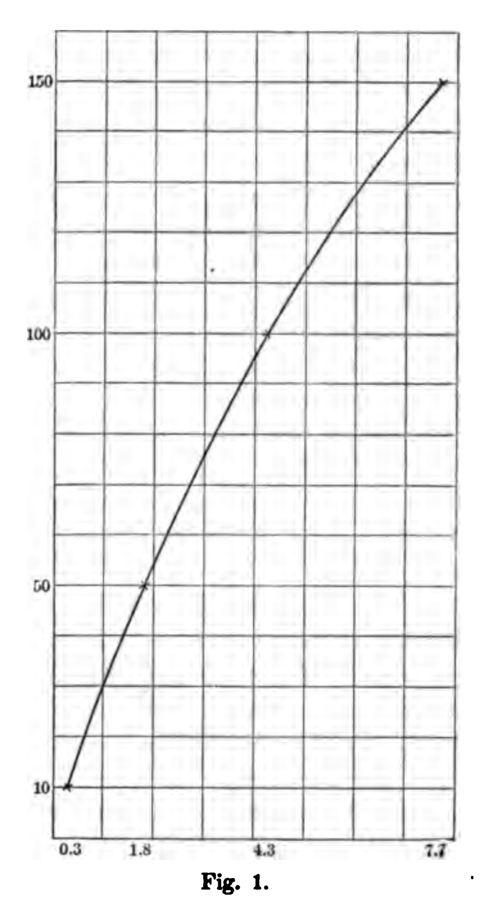


Fig. 1.

it Ausnahme eines Referates über eine Arbeit von RIECKHER [1] wir keine frühere Untersuchung über das Verhältnis des auf ink abgeschiedenan Antimons zu dem in Antimonwasserstoff ıdelten aufgefunden. In jenem Referat wird das Verhältnis :8 und 96:4 angegeben. Es wechselt also von 11.5—24. perimentaldaten hierfür sind jedoch nicht angeführt. Da die

[1] *Neues Jahrb. d. Pharm.* 28 (1867?), 10; Ref. *Jahresber.* **1867**, 255.

Originalarbeit von RIECKHER uns nicht zugänglich ist, so können wir nur vermuten, daſs die Konzentration der Antimonionen sehr viel gröſser gewesen ist als bei unseren Versuchen.

II. Temperatur und Querschnitt der Zersetzungsröhre.

Die Herstellung von reinem Antimonwasserstoff ist neuerdings von STOCK und DOHT [1] und STOCK und GUTTMANN [2] verbessert worden. Das reine Gas ist nach diesen Autoren in mancher Beziehung wesentlich verschieden von den Mischungen von Wasserstoff und Antimonwasserstoff, die früher vielfach untersucht wurden. In bezug auf die Eigenschaft, welche für die vorliegende Untersuchung in Betracht kommt, nämlich die Zersetzung der Wasserstoffverbindung durch Hitze haben STOCK und GUTTMANN gezeigt, daſs sich das reine Gas bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzt, sehr schnell jedoch in Gegenwart katalytischer Agenzien, insbesondere in Gegenwart von Antimon selbst. Bei Gemischen von Wasserstoff und Antimonwasserstoff jedoch mit nur geringen Mengen Antimon, wie sie aus dem MARSHschen Apparate entweichen, ist die Konzentration des Wasserstoffs im Vergleich mit der des Antimonwasserstoffs sehr groſs und die Zersetzung findet dann nur bei relativ sehr hoher Temperatur statt.

Wir haben deswegen über den Zersetzungspunkt von Antimonwasserstoff in dieser Verdünnung keine Angaben, da einige Autoren, die sich hiermit beschäftigt haben, wie z. B. BRUNN, [3] viel antimonreichere Gemische in Untersuchung nahmen. BRUNN gibt als Zersetzungspunkt für Antimonwasserstoff 150°, für Arsenwasserstoff 230° an; die Mengen derselben im Gemisch sind jedoch nicht mitgeteilt. Auſserdem sind bei unserer Untersuchnng die Unterschiede der Antimonmengen im Vergleich mit den groſsen Mengen des verdünnenden Wasserstoffs relativ so gering, daſs die zur Zersetzung erforderlichen Temperaturen nicht in weiten Grenzen verschieden sein können. Da die Antimonmenge, die in Form eines Spiegels zu bestimmen war, nicht mehr als 0.1 mg Antimonoxyd entsprach, so muſs festgestellt werden, welches die niedrigste Temperatur ist, bei welcher diese Menge Antimonwasserstoff, gemischt mit einem relativ sehr groſsen Volumen Wasserstoff zersetzt wird, wenn man

---

[1] *Ber.* **34** (1901), 2339; **35** (1902), 2277.

[2] *Ber.* **37** (1904), 885 u. 901.

[3] *Ber.* **22** (1889), 3202.

sie durch ein erhitztes Rohr leitet. Gleichzeitig schlossen wir, im Hinblick auf die Möglichkeit, geringe Mengen von Arsen und Antimon durch den Unterschied des Zersetzungspunktes der verdünnten Wasserstoffverbindungen zu trennen, auch die Zersetzung des verdünnten Arsenwasserstoffs in unsere Untersuchung ein. Während es wohl bekannt ist, dafs Antimonwasserstoff bei beliebiger Verdünnung sich bei niedrigerer Temperatur zersetzt als Arsenwasserstoff der gleichen Verdünnung, waren doch keine genauen Angaben vorhanden, um uns zu führen.

Beim Beginn der Untersuchung wurde das Rohr gerade vor dem ausgezogenen Teil erhitzt oder, wie wir es nennen werden, vor der „Capillare". Bald zeigte sich, dafs auch bei geringen Antimonmengen die Tendenz vorhanden war zur Abscheidung des Antimons im weiteren Teil des Rohres vor der erhitzten Stelle, da die gröfsere Oberfläche ein Absetzen des schnell kondensierbaren Antimons erleichterte. Es erwies sich daher als notwendig, die Capillare selbst zu erhitzen, was den Erfolg hatte, dafs die Abscheidung am gewünschten Platz gerade innerhalb des erhitzten Raumes stattfand.

Zur Bestimmung der Zersetzungstemperatur benutzten wir die thermoelektrische Methode von Le Chatelier, indem wir ein Thermoelement anwandten, dessen Drähte aus Platin und Platin mit 10 $^0/_0$ Rhodium bestanden. Das Thermoelement war geeicht durch Bestimmung der elektromotorischen Kraft (in Mikrovolt), die hervorgerufen wurde durch Erhitzen der Lötstelle in Dampf von siedendem Naphtalin (218°), Diphenylamin (302°) und Schwefel (445°). Mit diesen drei Siedepunkten als Ordinaten und den entsprechenden elektromotorischen Kräften als Abszissen erhielten wir eine vollständig gerade Linie. Da die zu messenden Temperaturen nicht über 700° und nicht unter 200° lagen, schien es berechtigt, diese Linie zu extrapolieren und sie zur Bestimmung der Temperatur durch Beobachtung der elektromotorischen Kräfte zu benutzen.

Die Untersuchung über die Trennung von Arsen und Antimon ist nicht vollendet, weswegen die Resultate für eine andere Mitteilung aufgehoben werden. Es wurden hinreichend viele Daten erhalten, um zu zeigen, dafs es möglich ist, Arsen und Antimon auf Grund der Unterschiede der Zersetzungspunkte ihrer verdünnten Wasserstoffverbindungen zu trennen; die Untersuchung wird in diesem Laboratorium fortgesetzt werden. Vom Arsenwasserstoff soll nur mitgeteilt werden, dafs 0.04 mg Arsentrioxyd in verdünntem Zustande vollständige Zersetzung bei 340° erleiden, wenn die Länge

der erhitzten Capillare 3.5 cm beträgt. Bei 410° ist die Zersetzung bei einer Capillarlänge von 2 cm, und bei 450° bei einer Länge von 1 cm vollständig. Umgekehrt wird von der angegebenen Menge bei einer Capillarlänge von 1 cm bei 330° kein Arsen abgesetzt, mit einer Länge von 2 cm findet bei 300°, und mit 3.5 cm bei 250° keinerlei Zersetzung statt.

Wir waren nicht imstande, ebenso bestimmte Ergebnisse bei der Zersetzung von Antimonwasserstoff zu erhalten, da die Schwierigkeit bei der Abscheidung des Antimonspiegels an dem verwendeten Glasrohr, welche später, wie weiterhin gezeigt wird, gelöst wurde, keine gleichmäfsigen Resultate erzielen liefs. Wir glauben aber mit Recht behaupten zu können, dafs Mengen von 0.1 mg Antimonoxyd und weniger vollständig bei 300° zersetzt werden, wenn die Länge der erhitzten Capillare 2 cm beträgt.

Nachdem gezeigt ist, dafs praktisch alles Antimon in Antimonwasserstoff verwandelt werden kann, wenn man die angegebenen geringen Mengen verwendet, und dafs der mit Wasserstoff verdünnte Antimonwasserstoff vollständig zersetzbar ist durch Erhitzen der Capillare, welche die Gase durchströmen, auf eine leicht kontrollierbare Temperatur, gingen wir weiterhin dazu über, eine Methode zur Bestimmung kleiner Antimonmengen auszuarbeiten.

Der Apparat.

Der Apparat[1] ist im wesentlichen derselbe, wie der von Sanger für die Bestimmung kleiner Arsenmengen vorgeschlagene. Kleine Abänderungen an demselben sind von späteren Bearbeitern eingeführt worden, von denen viele die Originalmitteilung übersehen haben. Wie in der Figur gezeigt ist, besteht der Apparat aus einem konstanten Wasserstoffentwickler, zwei Reduktionsflaschen und zwei Erhitzungsröhren, so dafs gleichzeitig zwei Bestimmungen ausgeführt werden können. Am geeignetsten erschien uns ein Gaserzeuger, wie er von Richards vorgeschlagen und in ähnlicher Form

---

[1] Dieser in Fig. 2 dargestellte Apparat ist im wesentlichen mit dem in der Arbeit von Sanger (1891) beschriebenen, aber nicht abgebildeten Apparate identisch. Ein Apparat, der praktisch auf demselben Prinzip beruht, ist abgebildet auf Seite 226 des 2. Bandes des „Final Report of the Royal Commission on Arsenical Poisoning (Anhang 22: Bericht über die zur Prüfung auf Arsen benutzte Methode an die Kommission von Mc Gowan und Finlow), London, Eyre and Spottiswoode. 1903.

vor einigen Jahren beschrieben wurde.[1] Übrigens kann jede Form eines konstanten Gaserzeugers, welche Entfernung der verbrauchten Säure ohne Auseinandernehmen des ganzen Apparates gestattet, Verwendung finden. Das Zink im Generator wird zweckmäfsig nach dem Vorschlage von GOOCH[2] durch kurze Behandlung mit Cuprisulfat und darauffolgendes Waschen aktiv gemacht. Als Säure wird Schwefelsäure in einer Verdünnung von 1:8 verwendet. Der Wasserstoff aus unserem Gasapparat zeigte bei stundenlanger Entnahme weder Arsen noch Antimon.

Da der Wasserstoff, mit dem man den Antimonwasserstoff erhitzt, wie später gezeigt werden wird, keinen Schwefelwasserstoff enthalten darf, so wird das Gas aus dem Apparat durch eine 10 %ige Lösung von Kupfersulfat in eine ALLIHNsche oder andere Waschflasche geleitet. Aus dieser geht der Wasserstoff, der keiner weiteren Reinigung bedarf, durch ein Y-Rohr mit zwei Gashähnen. Mit diesen letzteren sind die Reduktionsflaschen verbunden, die aus weithalsigen Kolben von 60—75 ccm Inhalt bestehen. Auf diese Kolben sind saubere Gummistopfen mit 3 Bohrungen aufgesetzt. Durch die eine geht bis auf den Boden der Flasche ein im rechten Winkel gebogenes Rohr, welches mit dem Hahn verbunden ist; durch die zweite geht ein Rohr, das fast auf den Boden der Flasche reicht und 3—5 cm über den Stopfen hinausragt. Das obere Ende dieses Rohres ist offen, das untere etwas eingezogen. Im Rohr befindet sich ein kleiner Trichter aus engem Glasrohr, durch den die zu reduzierende Lösung eingegossen wird. Die dritte Bohrung des Stopfens trägt das rechtwinklig gebogene Ableitungsrohr für den Wasserstoff, welches gerade bis unter den Stopfen reicht. An seinem äufseren Ende befindet sich ein Gummistopfen, über den ein im ganzen 15 cm langes Rohr mit geschmolzenem Chlorcalcium in Stücken geschoben ist. Wir haben es zweckmäfsig gefunden, das Rohr zur Hälfte direkt mit Calciumchlorid zu füllen und dann ein zweites engeres Rohr, welches gleichfalls mit Chlorid gefüllt ist, einzuführen. Hierdurch kann der vordere Teil des Chlorids, der bald feucht wird, häufig erneuert werden, ohne dafs das übrige entfernt zu werden braucht. An dem Chlorcalciumrohr ist das Hartglasreduktionsrohr befestigt, welches zu einer geraden Capillare ausgezogen ist und in einer capillaren Spitze endet. Dieses Rohr

[1] *Am. Chem. Journ.* **20** (1898), 189.

[2] *Am. Journ. Science* [3] **48** (1894), 292.

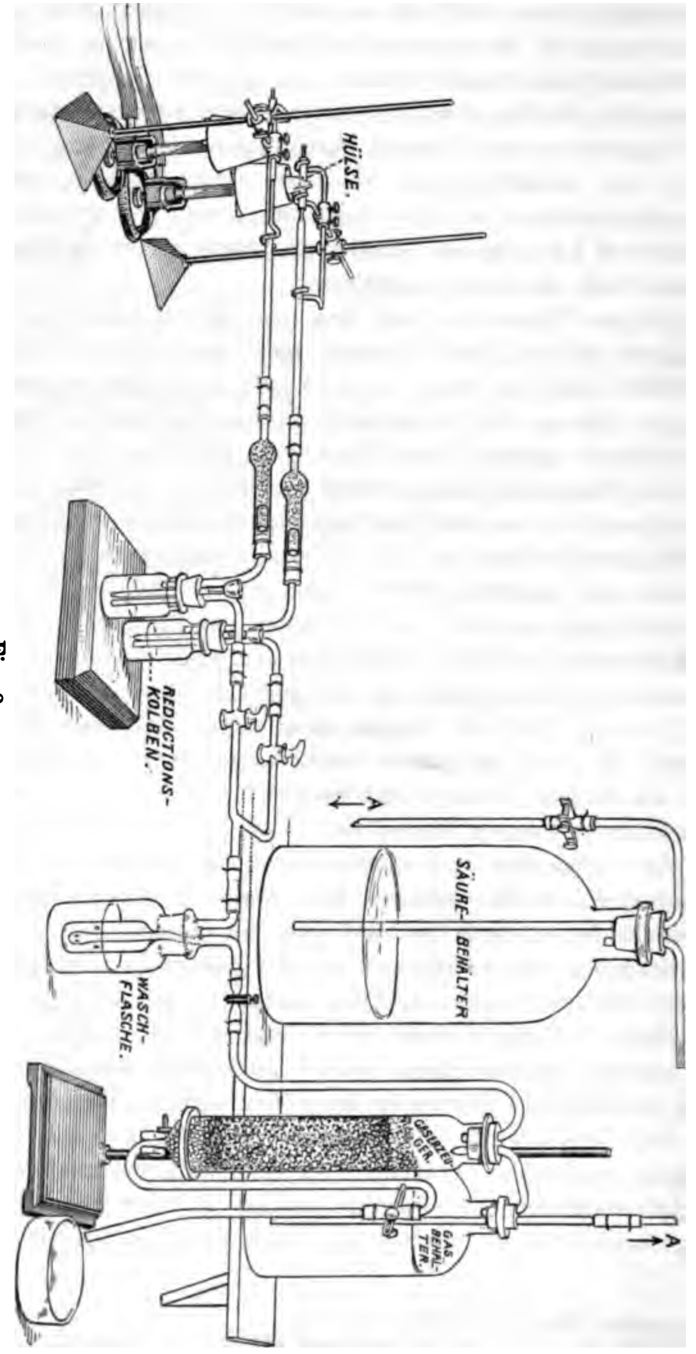


Fig. 2.
Apparat zur Bestimmung kleiner Antimonmengen.

wird in seiner ganzen Länge durch drei stellbare Messinghaken getragen. (Nr. 6 der Lehre, 4.1 mm.)

Der mittlere Haken, der einen Stiel von 10 cm Länge hat, wird mit einer gewöhnlichen Doppelklammer an dem Stativ befestigt. Am Ende des Stieles und ungefähr in $^2/_3$ der Entfernung vom eingeklemmten Ende sind zwei gewöhnliche Schraubverbindungen im rechten Winkel zum Stiel angelötet. Die anderen Haken, die etwas länger sind als der erstere, sind im rechten Winkel zur Ebene der Figur gebogen und ihre Stiele gehen in entgegengesetzter Richtung durch den Halter, in dem sie durch die Schrauben festgehalten werden. Auf diese Weise können die Halter gehoben oder seitlich bewegt werden, so dafs diese drei Haken zusammen jedes Rohr und jede Capillare stützen können.

Wir fanden es sehr zweckmäfsig, die Capillare vor dem direkten Einflufs der Flamme zu schützen und so gleichzeitig eine gleichmäfsigere Erhitzung zu bewirken, indem wir sie in ein Messingrohr oder -Hülse, die über die Capillare geschoben war, einschlossen, welche ihrerseits auf den zwei äufseren Haken des Trägers ruht. Diese Schutzhülse ist 5 cm lang und hat innen 4 mm und aufsen 6 mm Durchmesser. Sie wird gegen das äufsere Ende durch eine Flamme von 5—6 mm Höhe erhitzt durch einen Brenner mit gutem Luftzug und einem konischen Schornstein. Wir nehmen an, dafs unter diesen Verhältnissen die Capillare auf ungefähr 3 cm Länge auf 500° erhitzt wird.

Die Herstellung der Vergleichsspiegel.

Eine Antimonlösung von bekanntem Gehalt wurde hergestellt durch Auflösen von 2.3068 g umkrystallisierten Brechweinsteins in Wasser und Verdünnen der Lösung auf 1 l. Die Lösung I enthält 1 mg Antimonoxyd in jedem Kubikzentimeter. Von dieser Lösung I wurden 10 ccm auf 1 l verdünnt, wodurch die Lösung II entstand mit 0.01 mg im Kubikzentimeter. Die Tartratlösung ist am geeignetsten und genauesten und wir überzeugten uns, dafs die Gegenwart von Weinsäureionen auf die Abscheidung des Spiegels keinen Einflufs ausübt. Die Stärke von Lösung I wurde durch Analyse kontrolliert.

Das im Reduktionsgefäfs verwendete Zink war dasselbe wie das im Gaserzeugungsapparat, doch wurden kleinere Stücke verwendet, deren Länge im Mittel ungefähr 1 cm betrug. Zur An-

wendung kamen meist 3—5 g. Dieses Zink, welches von der New Jersey Zinc Company in New York bezogen war, enthält nicht über 0.019 % Blei und 0.013 % Eisen. Es entwickelt deswegen mit ver-

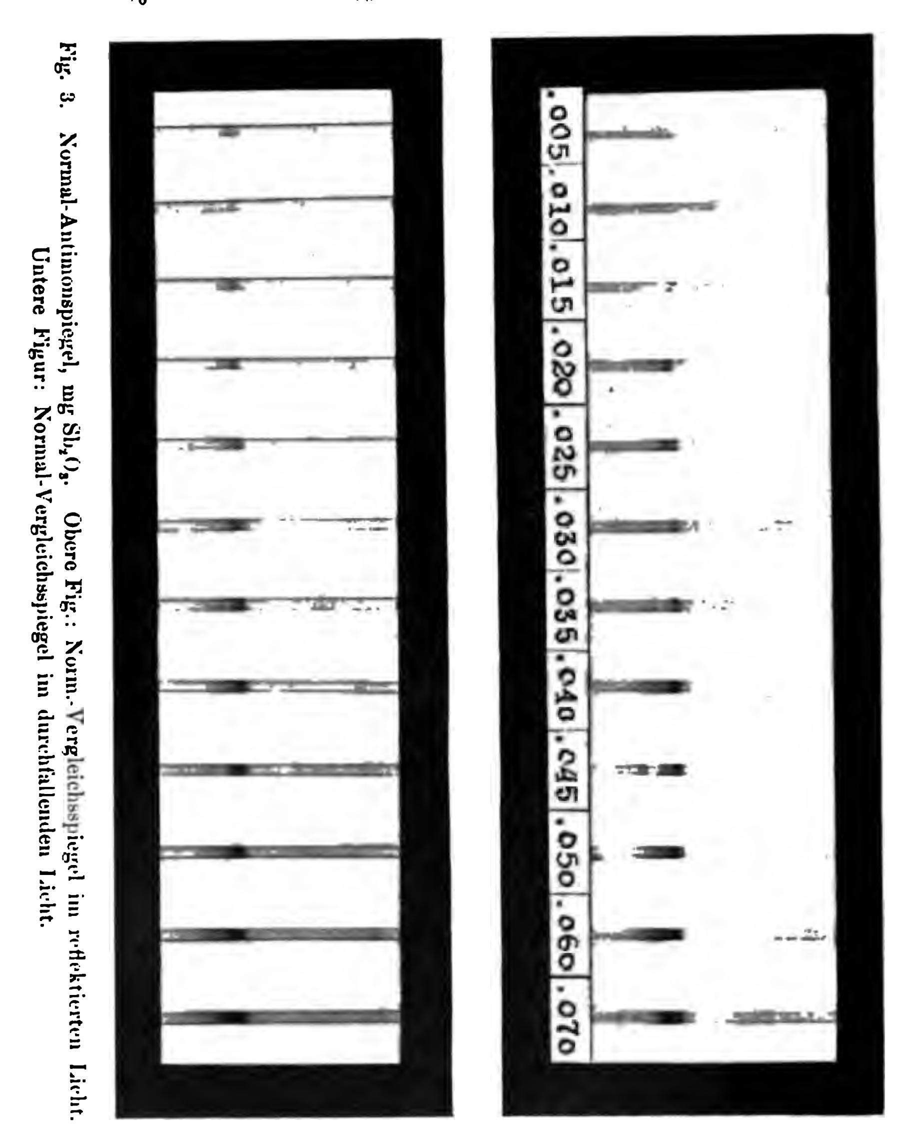


Fig. 3. Normal-Antimonspiegel, mg Sb_2O_3. Obere Fig.: Norm.-Vergleichsspiegel im reflektierten Licht. Untere Figur: Normal-Vergleichsspiegel im durchfallenden Licht.

dünnter Schwefelsäure nur langsam Wasserstoff. Platin oder andere Aktivierungsmittel in Form von Spänen oder als Niederschlag auf dem Zink können, wie wir durch Versuche festgestellt haben,

nicht Verwendung finden, da sie eine Tendenz haben, Antimon zurückzuhalten, die sogar noch gröfser ist als beim Arsen.[1] Wir benutzten deswegen Chlorwasserstoffsäure in einer Verdünnung von 1:10 und zwar genau 20 ccm für jede Bestimmung. Die Chlorwasserstoffsäure, welche von Baker und Adamson in Easton, Pa., bezogen war, enthält kein Antimon und nur 0.02 mg Arsenoxyd im Liter, ein Betrag, der für unsere Untersuchung über das Antimon nicht in Betracht kommt.[2] Durch Anwendung von Chlorwasserstoffsäure und Reinigung des Wasserstoffs aus dem Gaserzeuger erübrigt es sich, den Wasserstoff aus den Reduktionskolben zu reinigen, vorausgesetzt, dafs keine zu Schwefelwasserstoff reduzierbare Schwefelverbindungen vorhanden sind. Wenn der Wasserstoff Schwefelwasserstoff enthält, ist der Niederschlag in dem erhitzten Rohr mehr oder weniger rötlich gelb gefärbt, wahrscheinlich wegen der Gegenwart von Antimonsulfid.

Die geschmolzenen Stücke von Calciumchlorid (Merck), welche für die Trocknung verwendet wurden, lösten sich klar im Wasser und die Lösung zeigte eine Alkalität von nicht über 0.3 $^0/_0$. Wir haben keinen Grund anzunehmen, dafs Antimonwasserstoff von diesem Präparat zurückgehalten wird; auch ergab sich kein Verlust an Antimon durch unzulässig feuchtes Chlorcalcium. Wir haben dagegen das Chlorid so aktiv wie möglich dadurch erhalten, dafs wir das eine Ende des Rohres in der beschriebenen Weise nach einem halben Dutzend Bestimmungen von neuem füllten, oder auch wenn sich Feuchtigkeit angesammelt hatte. Falls die Röhren nicht in Benutzung waren, wurden sie verschlossen.

Die Auswahl der Hartglasröhren ist für den Erfolg des Verfahrens von höchster Wichtigkeit. Zuerst benutzten wir deutsches Glas unbekannter Herkunft, welches bei der Arsenbestimmung scheinbar ohne Nachteil Verwendung gefunden hatte. Dieses Glas zeigte nach längerem Erhitzen schwache Braunfärbung. Antimonspiegel, welche auf diesem unter den beschriebenen Bedingungen

---

[1] Die Diskussion über den Einflufs anderer Metalle auf die Entwickelung von Arsenwasserstoff ist neuerdings durch die Bestrebungen, die Empfindlichkeit der Marshschen Arsenprobe zu erhöhen, wieder belebt worden. Diese Frage wird in bezug auf Arsen und Antimon von dem einen von uns in einer späteren Mitteilung besprochen werden.

[2] Es ist demnach nicht über 0.00004 mg Arsenoxyd in der angewandten Chlorwasserstoffmenge, ein Betrag, der die Empfindlichkeitsgrenzen der Arsenprobe übersteigt.

niedergeschlagen waren, erwiesen sich oft als weifs und nicht deutlich bestimmt. Wir benutzten sodann eine Probe von amerikanischem Glas, das sich jedoch beim Erhitzen noch stärker braun färbte und vollkommen weifse Niederschläge von Antimon gab. Sodann kam ein Jenaer Glas zur Verwendung, das beim Erhitzen, wie bekannt, opak wurde und auf dem die Spiegel gleichfalls vollkommen weifs waren. Schliefslich benutzten wir ein Glas von Kavalier, welches sich weder färbte noch opak wurde, auch beim langen Erhitzen. Die Antimonniederschläge auf den aus diesem Glas gezogenen Capillaren waren zufriedenstellend, und es wurde deswegen zur Herstellung von Vergleichsspiegeln benutzt.[1]

Der Durchmesser der Glasröhren wechselte von 5—6 mm innen und von 7—8 mm aufsen. Vor der Benutzung mufs die Innenseite des Rohres sorgfältig gesäubert werden. Zu diesem Zweck wird ein Bündel Röhren eine Zeitlang vollkommen in konzentrierte Schwefelsäure, die mit Natriumchromat versetzt ist, eingetaucht, sodann werden die Röhren gewaschen, getrocknet und vor Staub geschützt aufbewahrt. Beim Ausziehen der Capillare mufs darauf geachtet werden, dafs sie denselben äufseren Durchmesser und möglichst auch dieselbe Länge erhalten. Wenn man von möglichst gleichen Röhren ausgeht und diese Bedingungen einhält, so bekommt man eine Capillare von fast konstantem inneren Durchmesser. Von dieser Gleichförmigkeit der Bohrung hängt die Abstufung der Vergleichsspiegel ab. Deswegen mufs man wenigstens die Röhren zu demselben Durchmesser ausziehen, da diese Bedingung leicht zu erfüllen ist und den Hauptfaktor bei der Bestimmung der Bohrung ausmacht. Wir haben für diesen Zweck eine Brown- und Sharpe-Drahtlehre verwendet und das Rohr bis zu dem Loch 13 ausgezogen, welches 1.8 mm entspricht.

Bei Beginn des Versuches werden 3—5 g Zink in das Reduktionsgefäfs gebracht, welches dann einerseits mit dem Hahn des Gaserzeugers

[1] Eine oberflächliche qualitative Prüfung der Röhrenproben zeigte keine merkbaren Unterschiede, nur enthielt das vierte Rohrmaterial im Gegensatz zu den drei anderen kein Barium. Die Menge des Bariums in den anderen war proportional dem Grade der Änderung des Aussehens der auf ihnen niedergeschlagenen Spiegel. Zeitmangel hat eine Untersuchung dieses Punktes verhindert und eine Meinung über die Wirkung des Bariums — wenn überhaupt eine solche vorhanden ist — bleibt lediglich Vermutung. So z. B. die Annahme, dafs das Barium katalytisch eine Oxydation des Antimons bewirken kann, da wahrscheinlich der weifse Niederschlag ein Antimonoxyd ist. — Wegen des Fehlens bestimmter Anhaltspunkte können wir die Brauchbarkeit einer bestimmten Glasprobe nur durch direkten Versuch bestimmen.

verbunden wird und andererseits mit dem Trockenrohr. An dieses wird dann das Erhitzungsrohr angesetzt mit der Hülse über der Capillare: 20 ccm Chlorwasserstoffsäure fügt man durch das Trichterrohr hinzu und sodann prüft man den Apparat auf Dichtigkeit, indem man das Ende der Capillare während des Zusatzes von Säure mit dem Finger verschliefst. Hierauf wird der Wasserstoffapparat in Gang gesetzt und, wenn alle Luft vertrieben ist, zündet man das Gas am Ende der Capillare an und reguliert den Gasstrom so, dafs die Flamme eine Höhe von 1 mm besitzt. Es ist wichtig, dafs diese Höhe soviel wie möglich während des ganzen Versuches eingehalten wird, und dafs die Flamme regelmäfsig brennt, weil ein unregelmäfsiger Wasserstoffstrom eine unregelmäfsige Abscheidung von Antimon bedingt. Nachdem der Apparat 5—10 Minuten in Gang gewesen ist, wird eine gemessene Antimonmenge durch den Trichter in das Reduktionsgefäfs gebracht, worauf der Trichter mit etwas Wasser ausgespült wird. Wenn das Trichterrohr im Verhältnis zu dem Glasrohr, in dem es steht, hinreichend eng ist, und wenn das untere Ende des Rohres eingezogen ist, so gelangt hierbei keine Luft in den Apparat.

Der Antimonniederschlag erscheint in 5—10 Minuten und ist nach 30 Minuten vollständig. Trotzdem haben wir stets 40—50 Minuten gewartet, um einen Verlust zu vermeiden. Dafs alles Antimon aus dem Antimonwasserstoff nach dieser Zeitdauer abgeschieden ist, haben wir dadurch festgestellt, dafs beim weiteren Erhitzen der Röhre an anderer Stelle kein Spiegel mehr auftrat.

Die Röhren mit den Spiegeln wurden an beiden Enden zugeschmolzen und in einen Rahmen gespannt, wie auf der Fig. 3 (oben) gezeichnet ist. Der Rahmen hat 185 $\times$ 70 mm aufsen und 135 $\times$ 35 mm innen, und ist von geschwärztem Holz von 6 mm Dicke hergestellt. Die Röhren stecken in Löchern, die durch die obere und untere Seite des Rahmens gehen. Da die Antimonspiegel von feuchter Luft angegriffen werden und in längerer Zeit auch vom Licht, so haben wir zur Vorsicht die Röhren verschlossen und die Normal-Vergleichsspiegel im Dunkeln aufbewahrt. Die Verschlechterung der Vergleichsskala mit der Zeit ist kein wesentlicher Fehler der Methode, da ja eine neue Skala, falls es erforderlich ist,[1] leicht hergestellt werden kann.

[1] Der Vorschlag von PANZER, *Chem. Centrbl.* 74 I, (1903), 821, Normalarsenspiegel mit Phosphorpentoxyd einzuschmelzen, kann wahrscheinlich vorteilhaft auch auf die Antimonspiegel angewandt werden.

Die Antimonmengen, welche wir bei den in der Figur dargestellten Vergleichsspiegeln, verwendet haben, beträgt in Milligramm Antimonoxyd (Sb_2O_3) 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.025, 0.03, 0.035, 0.04, 0.045, 0.05, 0.06, 0.07. Mit mehr als 0.07 mg ist es nicht vorteilhaft, einen Spiegel herzustellen, da die Erkennung der Unterschiede bei den schwereren Spiegeln schwierig ist. Diese Spiegel können zum Vergleich im reflektierten Licht verwendet werden, wie der obere Teil der Figur zeigt, doch ist es viel vorteilhafter, durchfallendes Licht zu benutzen. Am besten ordnet man den Rahmen in einem Kasten an, der in der Form dem Fluoroskop ähnlich ist, und von Holz oder Metall hergestellt sein kann. Dieser Kasten ist ungefähr 25 cm lang, an beiden Enden offen und weiter am Boden als am oberen Ende. Am Boden trägt er einen Falz, durch welchen der Rahmen hineingesteckt werden kann. Am oberen Ende ist er mit einer Vorrichtung versehen, um die Augen gegen alles Licht zu schützen, welches nicht von dem Antimonspiegel herkommt. Wird der Kasten gegen eine weiſse Fläche gerichtet, so erscheinen die Spiegel wesentlich schärfer und es können kleinere Unterschiede in dieser Weise aufgefunden werden beim Vergleich mit Spiegeln, die in der Analyse erhalten wurden. Der untere Teil der Figur zeigt die Vergleichsskala mit dieser Vorrichtung.

Analyse von antimonhaltigen Lösungen.

Um die Anwendbarkeit der Vergleichsspiegel zu erproben, wurden Analysen ausgeführt mit Lösungen, deren Antimongehalt dem Analytiker unbekannt war. Die Lösungen wurden bis auf die zweite Dezimale in einem Reagensrohr mit Seitenansatz von etwa 30 ccm Rauminhalt abgewogen. Nachdem der Apparat 10 Minuten in Gang war wurden einige Tropfen der Lösung in die Reduktionsflasche gegeben. Erschien während 10 Minuten kein Spiegel, so wurde eine gröſsere Menge der Lösung hinzugesetzt, und wenn hierauf wieder kein Spiegel erschien, so wurde mit dem Zusatz fortgefahren. Nach dem Erscheinen des Spiegels wurde der Versuch 30—40 Minuten fortgesetzt bis eine weitere Abscheidung nicht mehr wahrscheinlich war. Durch abermalige Wägung des Reagensglases nach dem Ausgieſsen der Lösung, welche den Spiegel hervorbrachte, wurde die Menge der angewandten Lösung bestimmt. Der erhaltene Spiegel wurde mit den Vergleichsspiegeln verglichen und die Antimonmenge abgelesen. Aus der Menge Antimon in bestimmten Teilen der Lösung lieſs sich ihr ganzer Gehalt berechnen.

Sehr oft ergibt sich, dafs der von einer bestimmten Menge der Lösung erhaltene Spiegel für die Bestimmung zu klein oder zu grofs ist. In diesem Fall kann man leicht die zur Anwendung geeignete Menge der Lösung feststellen.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse dieser Analysen.

Tabelle 2.

Nr. der Analyse	Angew. Standlösung	Angew. ccm der Lösung	Angew. Sb_2O_3 in mg	Gesamtgew. d. verd. Lösg. z. Analyse in g	Zur Analyse verbrauchte Lösungsmenge	Ablesung am Vergleichs-spiegel in mg	Gef. Sb_2O_3 in mg	Gef. Sb_2O_3 im Mittel	Gef. % Sb_2O_3
2	II	5	0.05	24.49	a) 5.56 b) 13.93	0.014 0.027	0.06 0.05	0.055	110
1	II	10	0.10	25.36	a) 11.64 b) 13.72	0.038 0.042	0.08 0.08	0.080	80
6	II	30	0.30	29.95	a) 3.14 b) 2.40	0.035 0.025	0.33 0.31	0.320	107
7	I	0.5	0.50	24.48	a) 1.91 b) 1.62	0.043 0.038	0.55 0.57	0.560	112
3	I	1.0	1.00	23.94	a) 0.83 b) 1.58	0.038 0.048	1.10 0.73	0.915	92
4	I	1.5	1.50	26.22	a) 0.72 b) 0.79	0.040 0.045	1.46 1.49	1.475	98
5	I	2.0	2.00	23.21	a) 0.45 b) 0.68	0.038 0.048	1.96 1.64	1.800	90
								Mittel der gef. %	98

Die Werte sind so gut, wie zu erwarten ist, wenn man die geringen Antimonmengen, die aufzufinden sind, und die Schwierigkeit, die Spiegel genauer als bis auf 0.002 oder 0.003 mg zu bestimmen, berücksichtigt. Die Forderung an die Methode, welche diese Analysen stellen, sind gröfser als in Praxis vorkommt. Man kann mit Sicherheit sagen, dafs die Methode einen engen Anschlufs an die in einem gegebenen Produkt vorhandene Antimonmenge ergibt, innerhalb der Grenzen für die sie ausgearbeitet wurde. Sie kann auch zur schnellen, wenn auch nur rohen Ermittelung von Antimonmengen dienen, die für ihre genaue Bestimmung die gewöhnlichen analytischen Methoden erfordern würden.

Die Empfindlichkeit des Verfahrens für die Auffindung kleiner Antimonmengen ist so grofs, dafs ein Spiegel von 0.005 mg mit

Sicherheit aufgefunden und identifiziert werden kann. Mit 0.001 mg erkennt man noch einen schwachen Niederschlag. Die Unterscheidung der Mengen unter 0.01 mg bereitet einige Schwierigkeiten. Möglicherweise wird uns die Lösung der Aufgabe, das Zink in geeigneter Weise zu aktivieren, wie beim Arsen, dazu führen, auch geringere Mengen von Antimon mit Sicherheit aufzufinden. Die Frage der Empfindlichkeit des Verfahrens hat uns jedoch nicht so sehr beschäftigt als seine praktische Anwendbarkeit. Natürlich mufs das Verfahren für die Bestimmung kleiner Mengen in jedem besonderen Falle ausgearbeitet werden. Dies liegt jedoch nicht im Plane der vorliegenden Untersuchung, doch sind einige Anwendungen dieser Methode in unserem Laboratorium in Untersuchung.

Harvard University, Cambridge, Mass. U. S. A., 1. Januar 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1907.

Über die Existenzgebiete der Ferrosulfat-Hydrate.

Von

F. FRAENCKEL.

Mit 1 Figur im Text.

Die nachstehende Arbeit ist im Jahre 1905 als Heidelberger Dissertation erschienen[1] und sollte den ersten Teil einer Untersuchung über die Gleichgewichtsbedingungen des Ferroammoniumsulfats bilden. Da der Verfasser diese Untersuchung noch nicht beenden konnte, möchte er die bisher gewonnenen Resultate im kurzen Auszuge hier veröffentlichen.

I. Herstellung des Ausgangsmateriales.

Das verwendete Eisensulfat wurde hergestellt durch Fällen mit absolutem Alkohol[2] aus einer bei Zimmertemperatur gesättigten wässerigen Lösung, der Spuren (auf je ein Liter dieser Lösung etwa 3 Tropfen doppelt normaler) H_2SO_4 zugesetzt worden waren. Das ausgefallene, äufserst feine Krystallmehl wurde auf einem BÜCHNERschen Trichter abgesaugt, mit wenig absolutem Alkohol nachgewaschen und zwischen Filtrierpapier so lange geprefst, bis die Umhüllung völlig trocken blieb. Schliefslich wurde es so lange auf Filtrierpapier ausgebreitet liegen gelassen, bis Proben davon von einem reinen Uhrglase glatt abrollten.

Das so gewonnene Ferrosulfat hielt sich einige Tage oxydfrei, verringerte jedoch in wenigen Stunden seinen Krystallwassergehalt. Es wurde daher stets nur so viel Salz hergestellt, als sofort verarbeitet werden konnte.

---

[1] Inaugural-Dissert., Heidelberg 1905; Über die Existenzgebiete der Ferrosulfat-Hydrate.

[2] Nach BERTHEMOT, *Journ. Pharm. Chim.* [1] 25, 206.

Bei richtiger Trocknung ergab das Präparat eine der theoretischen aufserordentlich nahekommende Zusammensetzung. Die Analysen wurden nach G. LUNGE[1] ausgeführt und ergaben als Mittel mehrerer, vollständig getrennt voneinander und an verschiedenen Präparaten ausgeführter Bestimmungen:

	Gefunden:	Berechnet:
FeO-Gehalt	25.83 %	25.85 %
SO_3-Gehalt	28.80 %	28.79 %

Die von JORDIS[2] und VIERLING[3] gemachte Beobachtung, dafs durch Alkohol gefälltes Ferrosulfat stets etwas Fällungsmittel einschlösse, konnte (durch Kochen mit Alkali und Jod) nicht bestätigt werden, wenn das Salz genügend lange getrocknet worden war.

II. Bestimmung des kryohydratischen Punktes.

Obgleich das Kryohydrat des Ferrosulfats bereits von F. GUTHRIE[4] bestimmt worden ist, erschien doch eine Neubestimmung wünschenswert. Selbst in der letzten hier in Betracht kommenden Arbeit unterscheidet GUTHRIE noch zwischen der Temperatur, bei der Eis und Salz zusammen aus der Lösung auskrystallisieren, und einer zweiten, der tiefsten, die man durch Mischen von Eis und Salz erhalten kann: die beiden Werte liegen nach ihm für viele Salze um einen halben Grad auseinander.

Der eutektische Punkt wurde ermittelt, indem man in ein und derselben Menge ausgekochten Wassers nach und nach wachsende Mengen Salz auflöste und in einem BECKMANNschen Apparate die Gefrierpunkte der Lösungen bestimmte, bis bei weiterer Zugabe von Eisenvitriol die Gefriertemperatur konstant blieb. Um nicht mit oxydierten Lösungen zu arbeiten, wurden die Lösungen nach je zwei Stunden durch neue, entsprechend konzentriertere, ersetzt. Vor dem Fortgiefsen überzeugte man sich durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung, ohne und mit vorhergehender Reduktion (siehe später), dafs tatsächlich keine Oxydation stattgefunden hatte.

Besondere Sorgfalt wurde auf Erzielung einer völlig reibungsfreien Bewegung der Rührvorrichtung verwendet, da die zeitlich

[1] Chemisch-technische Untersuchungsmethoden I, S. 245.

[2] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 10 (1904), 680.

[3] Über die Oxydation von Ferrosalzlösungen. Inaug.-Diss., Erlangen 1904, S. 19.

[4] *Phil. Mag.* [5] 2 (1876), 212.

früher ausgeführten Löslichkeitsbestimmungen ergeben hatten, dafs selbst Spuren von Glasmehl — wohl infolge ihres Alkaligehaltes — die Zersetzung von Ferrosulfatlösungen aufserordentlich beschleunigen.

Die Resultate dieser Bestimmungen sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Es bedeutet M die Anzahl Gramme anhydrischen Salzes, die in 100 g Wasser vor der Abscheidung von Eis oder Salz enthalten waren, t die Gefriertemperaturen der Lösungen in Celsiusgraden. Jeder dieser t-Werte ist das Mittel aus drei Bestimmungen, die durch zweimaliges Wiederauftauen der Lösungen gewonnen wurden.

Tabelle 1.

Versuch I.			Versuch II		
	M	t		M	t
1	2.5974	−0.370	1	1.0156	−0.172
2	5.1684	−0.651	2	2.6124	−0.373
3	6.7376	−0.820	3	2.8096	−0.419
4	13.483	−1.615	4	4.2852	−0.566
5	16.529	−1.820	5	5.4640	−0.685
6	18.278	−1.812	6	7.7814	−0.980
7	22.410	−1.821	7	8.7054	−1.063
			8	9.6425	−1.153
			9	10.461	−1.247
			10	11.334	−1.360
			11	12.310	−1.465
			12	12.713	−1.511
			13	13.628	−1.687
			14	13.981	−1.717
			15	14.511	−1.771
			16	14.854	−1.819
			17	17.364	−1.824
			18	23.437	−1.828

Die Thermometereinstellung war meist auf ein Hundertstelgrad genau; ein Schwanken trat nur in den konzentriertesten Lösungen ein, die Kryohydrat fallen liefsen. Das eutektische Gemisch schied sich übrigens als voluminöser, käsiger Niederschlag ab.[1]

Als Mittel der Bestimmungen 5—7 der ersten und 16—18 der zweiten Versuchsreihe ergibt sich für das Eutektikum die Tempe-

[1] Vergl. H. Offer, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wissenschaften, math.-nat. Klasse 81 (1880), 2. Abt., S. 1058.

ratur $-1.821^{\circ} \pm 0.002^{\circ}$; seine Zusammensetzung ist 14.92 % $FeSO_4$ und 85.08 % H_2O.

F. GUTHRIE[1] hat die Temperatur zu -2°, die Zusammensetzung[2] zu 16,95 % $FeSO_4$ und 83.05 % H_2O angegeben.

III. Die Löslichkeitskurve des Ferrosulfats.

Von älteren Löslichkeitsmessungen waren die von BRANDES und FIRNHABER[3], TOBLER[4], MULDER[5] und ÉTARD[6] zu berücksichtigen.

Gegen alle diese Arbeiten ist von vornherein der Einwand zu erheben, daſs keiner der Autoren auch nur mit einem einzigen Worte erwähnt hat, wie er die Bildung jenes braunen, voluminösen Niederschlages vermieden hat, den Ferrosulfatlösungen bekanntlich fallen lassen und der in den Lehrbüchern „basisches Ferrisulfat“ genannt wird.

Die Bildung dieses Niederschlages,[7] die nach meinen Beobachtungen wohl nicht ausschlieſslich auf eine Oxydation der Lösung zurückzuführen ist, sondern auch auf eine gleichzeitige Hydrolyse, muſste peinlichst vermieden werden, da man ja sonst nicht mehr das binäre System $FeSO_4$, H_2O vor sich hatte, sondern mindestens ein ternäres.

Die Bemühungen, Ferrosulfatlösungen unzersetzt zu erhalten, bis 100° hinauf und während einer Zeit, die zur vollständigen Sättigung genügte, bilden bei weitem den gröſsten Teil der Arbeit, da die verschiedensten Einflüsse diese Zersetzung beschleunigen können. Wegen Einzelheiten muſs jedoch auf die Dissertation verwiesen werden.

Die endgültig angenommene Arbeitsmethode bestand im wesentlichen im folgenden:

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in einem Apparate ausgeführt, der dem von W. MEYERHOFFER[8] angegebenen nachgebildet war. Ein an der Rührvorrichtung angebrachter Quecksilberverschluſs

---

[1] l. c.

[2] Umgerechnet nach GUTHRIES Daten.

[3] Archiv d. Apothekervereins im nördl. Deutschland VII, S. 83.

[4] *Lieb. Ann. d. Chem. u. Pharm.* 95 (1855), 193.

[5] Scheikundige Verhandelingen, III, 3, (1864), 141.

[6] *Ann. chim. phys.* [7] 2 (1894), 553.

[7] Übrigens gelang es auch J. KOPPEL nicht, in seinen Untersuchungen über das Ferronatriumsulfat, *Zeitschr. phys. Chem.* 52 (1905), 405, den Niederschlag auszuschlieſsen.

[8] *Zeitschr. phys. Chem.* 28 (1899), 464.

schützte die Lösung vor Luftzutritt. Diese Rührvorrichtung war nach den Gesichtspunkten angeordnet, dafs sich 1. alle Teile genau axial zueinander drehen konnten, 2. sich überall nur Platin auf Platin, nirgends Glas auf Glas bewegte, da Glasmehl die Zersetzung von $FeSO_4$-Lösungen aufserordentlich beschleunigt.

Diese Zersetzung der Lösungen wurde weiter vermieden durch Einhängen eines Stückes Palladiumblech, das elektrolytisch mit Wasserstoff beladen worden war.

Die Löslichkeitsapparate hingen in einem Ostwaldschen Thermostaten, dessen Temperaturschwankungen bis 40° nur ±0.01° betrugen, darüber ±0.02°. Für die Versuche bei 0° wurde ein anderer Thermostat zusammengesetzt, der gleichfalls auf ein Hundertstelgrad konstant war.

Die Thermostaten enthielten ferner ein Glas zum Vorwärmen (bzw. Vorkühlen) der Meyerhofferschen Pipette. Das Filter derselben bestand aus Platinwatte, da sowohl Watte als auch Glaswolle Ferrosulfatlösungen zersetzen.

Bei der Probenahme mit Hilfe der Pipette verdunsteten oberhalb 70° beträchtliche Mengen Wasser. Bei diesen Temperaturen wurde daher in einem Löslichkeitsrohre gearbeitet, das die Pipette in einem seitlichen Ansatze trug, so dafs ein Öffnen vor der Probenahme wegfallen konnte. Ein Überschichten der Lösung mit Öl war nicht angängig, da Öle, auch nach dem Auskochen und selbst bei Anwesenheit von Palladiumwasserstoff und bei Luftausschlufs, Eisenvitriollösungen zersetzen.[1]

Die Analyse der Lösungen erfolgte durch Titration mit einer Kaliumpermanganatlösung, die gegen wasserfreie Oxalsäure eingestellt worden war. Die Reduktion erfolgte nach Gintl,[2] d. h. mit Hilfe einer elektrolytisch mit Wasserstoff beladenen Palladiumspirale. Während der Titration wurde ein CO_2-Strom über die Lösung geleitet.

In Tabelle 2 sind die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen zusammengestellt. Die erste Spalte enthält die (unter Berücksichtigung der Länge des herausragenden Fadens korrigierten) Versuchstemperaturen t. Die zweite Spalte bringt unter l die in 100 g H_2O gelöst enthaltene Anzahl Gramme $FeSO_4$. Jede dieser Zahlen ist das Mittel aus vier Werten, von denen zwei durch Versuche mit

[1] Es wurde mit Olivenöl, Paraffinöl, Rüböl und Klauenöl gearbeitet.

[2] *Zeitschr. angew. Chem.* 15 (1902), 431.

Sättigungs-, bzw. Temperatureinstellung „von oben“ erhalten wurden, zwei durch Versuche „von unten“. *f* in der dritten Spalte stellt den mittleren Fehler dieser Mittelwerte dar.

Tabelle 2.[1]

t	*l*	*f*	*t*	*l*	*f*
0.00°	15.65	±0.01	52.00°	50.20	±0.02
10.00	20.51[2]	—	54.03	52.07	±0.04
15.25	23.86	±0.01	60.01	54.95	±0.09
20.13	26.56	±0.05	65.00	55.59[3]	±0.08
25.02	29.60	±0.05	68.02	52.31[4]	±0.05
30.08	32.93	±0.05	70.04	56.08[3]	±0.10
35.07	36.87	±0.02	77.00	45.90	±0.08
40.05	40.20	±0.05	80.41	43.58	±0.08
45.18	44.32	±0.02	85.02	40.46	±0.09
50.21	48.60	±0.03	90.13	37.27	±0.02

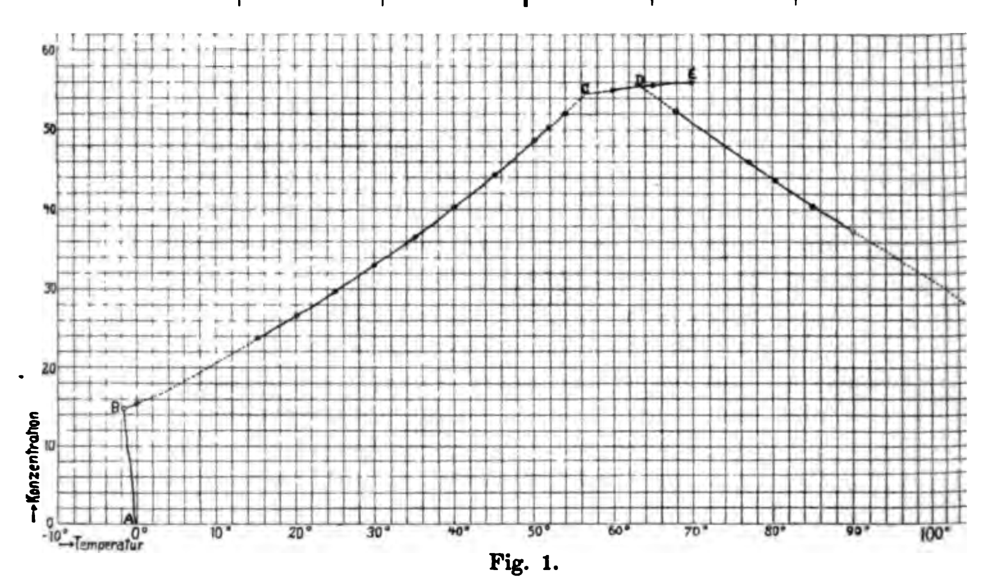


Fig. 1.

Fig. 1 veranschaulicht die gewonnenen Resultate graphisch, und zwar gibt die Abszisse die Temperaturen an, die Ordinate die

[1] Ein Teil dieser Löslichkeitswerte ist bereits veröffentlicht in LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, Physikalisch-chemische Tabellen, S. 537.

[2] Berechnet nach ÉTARD, l. c., S. 516.

[3] Instabil, vergl. Fig. 1.

[4] Stabil. Dieser Versuch wurde als letzter ausgeführt, und zwar durch Auflösen von Monohydrat.

in 100 g H_2O gelösten Gramme $FeSO_4$. Der punktierte Teil der Kurve ist durch Extrapolation gewonnen.

AB stellt die Eiskurve des Heptahydrats dar, die aus den in Tabelle 1 wiedergegebenen Resultaten zusammengestellt wurde. Punkt *B* gibt den kryohydratischen Punkt wieder. — Der Bodenkörper des Astes *CD* war bedeutend heller grün gefärbt als das stets als Ausgangsmaterial verwendete Heptahydrat. Der zum Kurvenast *DF* gehörige Bodenkörper war schneeweifs.

Die Löslichkeitsbestimmungen ergeben also einen ersten multiplen Punkt bei 56.7°, einen zweiten bei 64.0°. Die Löslichkeitskurve des mittleren Hydrats liefs sich 6° über seinen oberen Umwandlungspunkt hinaus verfolgen.

Durch gewichtsanalytische Bestimmung[1] der in einer bei 90° gesättigten Lösung enthaltenen Mengen FeO und SO_3 wurde festgestellt, dafs auch bei dieser Temperatur das $FeSO_4$ noch unzersetzt gelöst war.

IV. Zusammensetzung der Bodenkörper.

Die Zusammensetzung der Bodenkörper wurde zunächst ermittelt nach der van Bijlertschen Methode[2], d. h. es wurde bei verschiedenen Temperaturen die Zusammensetzung gesättigter Eisensulfatlösungen und der damit im Gleichgewicht befindlichen Bodenkörper bestimmt nach Zugabe eines Fremdstoffes, der wohl in die Lösung, nicht aber in den Bodenkörper überging. Aus der Menge des im Krystallkuchen vorhandenen Fremdstoffes kann man die Menge darin haftengebliebener Mutterlauge bestimmen und in Rechnung bringen.

Als Fremdstoff wurde reinstes Chlornatrium zugesetzt.

Der Gehalt an Ferrosalz wurde wieder durch Titration mit $KMnO_4$-Lösung ermittelt, mit und ohne Reduktion durch Palladiumwasserstoff, und zwar bei Gegenwart von Mangansulfat und Phosphorsäure, um den Einflufs des Cl'-Ions auf die Permanganatlösung unschädlich zu machen.[3] — Der Gehalt an NaCl wurde nach Volhard[4] bestimmt, durch Zugabe eines Überschusses einer $AgNO_3$-Lösung, deren Gehalt als AgCl gewichtsanalytisch festgestellt worden

[1] Nach Lunge, l. c.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 8 (1891), 343.

[3] Vergl. Reinhardt, *Chem. Ztg.* 13 (1889), 323. — Treadwell, Analytische Chemie II, S. 473.

[4] Vergl. Cl. Winkler, Mafsanalyse, S. 115.

war, Schütteln der Lösung, Absaugen des Niederschlages und Zurücktitrieren des Filtrats mit KCNS-Lösung. Dabei war der Indikator (Ferriammoniumsulfat) vor dem $AgNO_3$ zuzusetzen, da bei Abwesenheit von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen die $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen des Eisenvitriols das Silbernitrat sofort unter Abscheidung eines schwarzbraunen Pulvers reduzierten.[1]

Man konnte von der Anwendung der VAN BIJLERTschen Methode von vornherein keine absolut exakten Resultate erwarten, da eine befriedigende Trennung von Bodenkörper und anhaftender Mutterlauge unmöglich war. Vielmehr erhärteten beide miteinander, sobald der Krystallbrei an die Luft kam.

Die Versuche ergaben für die Zusammensetzung der Bodenkörper im Mittel bei:

50.0°	25.29 % FeO,	entsprech.	$FeSO_4.7aq$	(Theorie: 25.85 % FeO)
64.0°	32.66 % FeO,	„	$FeSO_4.4aq$	(„ 32.09 % FeO)
80.0°	42.55 % FeO,	„	$FeSO_4.1aq$	(„ 42.30 % FeO)

Das gleiche Resultat, also Existenz des Hepta-, Tetra- und Monohydrats als einzige stabile Bodenkörper zwischen 0° und 100° wurde erhalten, als man die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers während des Eintrocknens der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmte.[2]

Die Verdampfungsgeschwindigkeit, also auch der Wasserdampfdruck des Systems, verminderte sich sprungweise beträchtlich, als im Rückstande auf ein Mol $FeSO_4$ im Mittel kamen:

Bei 60.0° . . . . 68.82 g H_2O ($4H_2O = 72$ g)
„ 85.0° . . . . 17.68 g H_2O ($1H_2O = 18$ g).

Beim Eintrocknen abgewogener Mengen Heptahydrat und destillierten Wassers bei 45° verlangsamte sich die Verdampfung, als gerade die zugesetzte Menge Wasser wieder verdunstet war. Bei dieser Temperatur hatte also tatsächlich der Bodenkörper noch die Zusammensetzung des Heptahydrats.

V. Dilatometerversuche.

Zur Bestätigung der aus den Löslichkeitsbestimmungen erhaltenen Umwandlungspunkte wurde Heptahydrat, bzw. Tetrahydrat im VAN'T HOFFschen Dilatometer verschiedenen Tempe-

[1] Vergl. R. LUTHER, Chem. Vorgänge in der Photographie, S. 37.
[2] Vergl. VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER, *Zeitschr. phys. Chem.* 27 (1898), 81.

turen ausgesetzt. Als Mittel aus mehreren Versuchen ergab sich r erste Umwandlungspunkt zu 56.56°, der zweite zu 64.80°.

Das zu diesen Versuchen benötigte $FeSO_4.4aq$ wurde aus eptahydrat hergestellt. Dasselbe wurde auf porösem Material in m einen Schenkel eines zweischenkeligen, evakuierten Rohres über inen Umwandlungspunkt erhitzt. Unter mehrmaligem, plötzlichem bkühlen des zweiten, leeren Schenkels wurde es so lange ent- ssert, bis der Rückstand nahezu die theoretisch richtige Zusam- ensetzung zeigte.

VI. Zusammenfassung und Schlufs.

Als Mittel aus allen meinen Versuchen ergibt sich, dafs zwischen und 100° nur drei Hydrate des Ferrosulfats mit wässe- ger Lösung im stabilen, vollständigen Gleichgewichte in können, und zwar die Salze mit 7, bzw. 4, bzw. 1 Mole- il Wasser.

Das Heptahydrat ist von $-1.82°$ bis $+56.6°$ beständig, s Tetrahydrat von dieser Temperatur bis 64.4°.

Dafs man nur diesen drei Hydraten beim Verwittern des festen senvitriols begegnet, ermittelten auch Scharizer,[1] allerdings nur rch Erhitzen der Krystalle im Trockenschrank, und Müller- zbach,[2] bei Untersuchung der Verwitterungsgeschwindigkeiten von ystallhydraten bei Zimmertemperatur.

Die Temperatur des zweiten Umwandlungspunktes entspricht hezu Angaben Mulders,[3] dessen Löslichkeitskurve einen Knick i 63.5° aufweist, und Étards,[4] der einen solchen bei 65° fand. lden[5] ermittelte den Schmelzpunkt des $FeSO_4.7aq$ zu 64°.

Dafs diese Autoren den Umwandlungspunkt bei 56.6° übersehen ben, ist wohl mit der aufserordentlich geringen Umwandlungs- schwindigkeit des Ferrosulfats zu erklären.

Die Literatur führt weiter zahlreiche Hydrate des Ferrosulfats . Nämlich:

1. $FeSO_4.7aq$, rhombisch,[6] hergestellt von Rammelsberg[7] und lger;[8]

[1] *Zeitschr. f. Kryst.* 30 (1898), 209.
[2] *Wied. Ann.* 26 (1885), 415; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22 (1889), 3181.
[3] l. c. [4] l. c.
[5] *Journ. Chem. Soc.* 45 (1884), 267.
[6] Der gewöhnliche Eisenvitriol ist monoklin.
[7] *Pogg. Ann.* 91 (1854), 321.
[8] *Jahrbuch f. Mineralogie* 1855, 152.

2. $FeSO_4 . 6aq$, erwähnt von LECOQ DE BOISBAUDRAN[1] und HENSGEN;[2]

3. $FeSO_4 . 5aq$, erwähnt bei MARIGNAC[3] und LECOQ DE BOISBAUDRAN;[4]

4. $FeSO_4 . 3aq$, erwähnt von KANE[5] und KÜHNE;[6]

5. $FeSO_4 . 2aq$, erwähnt durch VON BONSDORFF.[7]

Die genannten Autoren geben zum Teil sehr mangelhafte Belege für die Zusammensetzung der verschiedenen Hydrate, führen zum Teil an, daſs die Krystalle mit auſserordentlicher Geschwindigkeit ihre Krystallform ändern. Der weitere Umstand, daſs ein Teil der letztgenannten Verbindungen nur als Mischkrystalle (mit dem zur Impfung der übersättigten Lösung verwendeten isomorphen Krystalle) aufzufassen sind, läſst es so gut wie ausgeschlossen erscheinen, daſs die von mir nicht aufgefundenen Hydrate bis zu 100° mit Wasser im stabilen, vollständigen Gleichgewicht sein könnten.

Der experimentelle Teil der Dissertation wurde im Jahre 1904 im chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg ausgeführt, und zwar auf Anregung des Herrn Prof. Dr. BREDIG. Es sei mir gestattet, meinem verehrten Lehrer auch an dieser Stelle nochmals meinen aufrichtigen Dank für die mir gewährte Unterstützung auszusprechen.

[1] *Ann. chim. phys.* [4] **18** (1869), 255.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11** (1878), 1776.
[3] *Ann. d. mines* [5] **9** (1856), 9.
[4] LIEBIG und KOPP, *Jahresber.* **1867**, 152.
[5] *Lieb. Ann. d. Chem. u. Pharm.* **19** (1836), 7.
[6] *Schweiggers Journ.* **61**, 235.
[7] Bericht über d. Versammlg. deutsch. Naturforscher und Ärzte in Prag **1837**, 124.

Heidelberg, Juni 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Juli 1907.



Fig. 1.
40% Pt + 60% Fe
Geätzt mit verdünnter HNO_3.
70fache Vergrößerung.



Fig. 2.
60% Pt + 40% Fe
Geätzt mit Königswasser
70fache Vergrößerung.

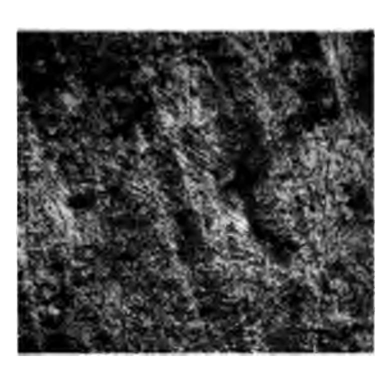


Fig. 3.
70% Pt + 30% Fe
Geätzt mit Königswasser.
70fache Vergrößerung.

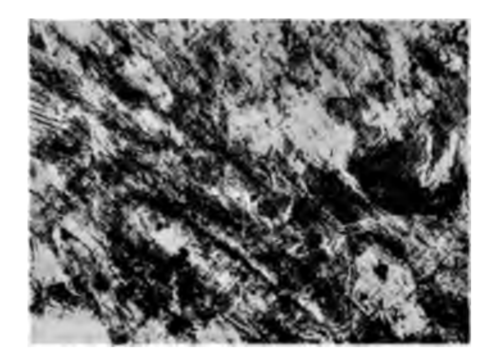


Fig. 4.
80% Pt + 20% Fe
Geätzt mit Königswasser.
70fache Vergrößerung.

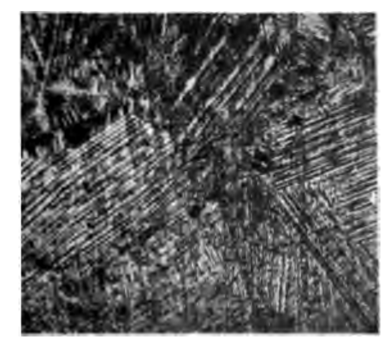


Fig. 5.
80% Pt + 20% Fe
Geätzt mit Königswasser.
180fache Vergrößerung.

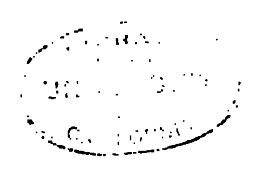


Fig. 6.
Platinerz mit 9,4% Fe
Geätzt mit Königswasser.
70fache Vergrößerung.

Tammann.

Graph. Inst. v. J. G. Klinkhardt, Leipzig

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig)



Die Eosinreaktion des Glases an Bruchflächen.

Von

F. Mylius.

(Mitteilung aus der Physik. Techn. Reichsanstalt.)

Mit 9 Figuren im Text und 1 Tafel.

Jedes homogene Glas ist durch seine Zusammensetzung chemisch definiert; dagegen ist es bis jetzt nicht gelungen, die Reaktionsfähigkeit einer Glasart zahlenmäfsig zu bestimmen; und doch würde dies zu einer chemischen Charakterisierung des Glasmateriales führen, welche für manche Zwecke wertvoller sein kann als die Kenntnis seiner Zusammensetzung.

Flüssige Reagenzien wirken auf verschiedene Arten von Glas bekanntlich mit ungleicher Geschwindigkeit ein; am ausführlichsten ist die Wirkung des Wassers untersucht; dabei wurde die Grösse und Beschaffenheit der Oberfläche aber nicht genügend berücksichtigt. Die wirkende Oberfläche war entweder unbekannt, wie bei zahlreichen Versuchen mit Glaspulvern, oder sie war bekannt, wie bei der in der Technik gebräuchlichen Prüfung geblasener Glasgeräte. Im letzteren Falle hat man es aber keineswegs mit dem unveränderten Glase zu tun, sondern mit Oberflächenschichten, welche durch Verdampfen von Alkali beim Blasen in der Hütte, Einwirkung schwefliger Säure in den Kühlräumen, durch Verminderung des Alkalis bei der Verwitterung, durch Schleifen der Geräte oder durch Abspülen derselben verändert waren.

Derartige vergleichende Untersuchungen können für die Technik der Glasgeräte sehr wichtig sein, ohne über das Verhalten der Glasart, welche zu ihrer Herstellung gedient hat, etwas auszusagen.

Im Gegensatz zu der Untersuchung einzelner Glasgegenstände mit veränderten Oberflächenschichten soll in dieser Mitteilung von der Reaktionsfähigkeit der ursprünglichen Glasarten die Rede sein.

Die Beobachtungen geschahen ausschliefslich an Bruchflächen von mefsbarer Gröfse.

Quantitative Bestimmungen über die Wirkung von Wasser auf Glas werden in neuerer Zeit häufig so ausgeführt, dafs man dasselbe mit reinem Wasser in Reaktion setzt und das hydrolytisch gebildete Alkali in der Lösung kolorimetrisch bestimmt. Zu diesem Zweck wird dieselbe mit ätherischer Lösung von Jodeosin durchschüttelt. Aus der Farbenintensität der roten wässerigen Schicht kann die Menge des nunmehr an die Eosinsäure gebundenen Alkalis leicht abgeschätzt werden.

Von F. FOERSTER und mir[1] sind auf diesem Wege schon vor längerer Zeit zahlreiche Versuchsreihen durchgeführt worden.

Wo die Wirkung des Wassers, wie im gegenwärtigen Fall, auf die Bruchfläche eines Glasstückes beschränkt werden soll, wird ein kürzeres Verfahren vorgezogen, bei welchem man die Wirkung des Wassers und des Farbstoffes nicht in getrennten Operationen, sondern zu einer Reaktion vereinigt vornimmt.

Man setzt das Glasstück direkt der Wirkung feuchter ätherischer Eosinlösung aus. Dabei wirkt das gelöste Wasser zersetzend auf das Glas ein, und das gebildete Alkali fixiert sogleich eine äquivalente Menge des sauren Jodeosins. Da die so erzeugten Alkalisalze $Na_2(C_{20}H_6J_4O_5)$ resp. $K_2(C_{20}H_6J_4O_5)$ in Äther unlöslich sind, erscheinen sie auf der Glasoberfläche als rotgefärbter, in Wasser leicht löslicher Überzug.

Diese einfache „Eosinprobe“ ist von mir bereits 1888 zur Unterscheidung verschiedenen Glasmaterials empfohlen[2] und in der geschilderten Form seitdem in der Technik vielfach benutzt worden, jedoch fast ausschliefslich zur qualitativen Vergleichung von Glasröhren, aus deren geringer oder stärkerer Rotfärbung man Schlufsfolgerungen auf die chemische Beschaffenheit der Gläser zu ziehen wünscht.

Naturgemäfs wird es möglich sein, die Eosinprobe in dieser Form auch für zahlenmäfsige Angaben nutzbar zu machen. Der Grund, weswegen dies bisher unterblieben ist, liegt in der Unkenntnis der analytischen Fehlerquellen, welche um so stärker ins Gewicht fallen, je kleiner die kenntlich zu machenden Alkalimengen sind.

---

[1] MYLIUS und FOERSTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24 I (1891), 1482; *Zeitschr. analyt. Chem.* 31 (1892), 241. — FOERSTER, *Zeitschr. analyt. Chem.* 33 (1894), 299, 323—381. — MYLIUS, Ber. V. Int. Kongr. f. angew. Chem. 1903, Band I, S. 1.

[2] F. MYLIUS, *Zeitschr. f. Instrumentenk.* 8 (1888), 269; 9 (1889), 50; *Ber. deutsch. chem. Ges.* 22 I (1889), 311.

Soll das angedeutete Beizverfahren zu quantitativen Verchen über die hydrolytischen Reaktionen an Bruchflächen der läser Anwendung finden, so bedarf die Methode eines eingehenden udiums, bevor ein Urteil über den Grad ihrer Brauchbarkeit fällt werden kann.

Die Gestalt und Abgrenzung der Bruchflächen, die Beschaffenit der ätherischen Lösung, Fehler bei der kolorimetrischen Vereichung und andere Einflüsse können die Versuchsergebnisse bei itikloser Handhabung des Verfahrens völlig wertlos machen.

In den folgenden Blättern behandelt der Abschnitt A die andhabung der Eosinprobe, der kürzere Abschnitt B das Ernis bei der Anwendung auf verschiedene Arten von Glas (S. 251).

A. Die Handhabung der Eosinprobe.

I. Die Reagenzien.

1. Reines Jodeosin, Erythrosin oder Tetrajodfluoresceïn vom hema $C_{20}H_8J_4O_5$ dient als Grundlage. Das käufliche Präparat ist ts verunreinigt; die Reinigung geschieht nach früherer Angabe[1] it Hilfe des aus verdünntem Alkohol umzukrystallisierenden triumsalzes.

Eine sehr kleine Menge von Asche, welche das gereinigte Prokt bisweilen enthält, ist bei der Herstellung der Lösungen meist vernachlässigen. Das Präparat ist in der krystallisierten Behaffenheit zu verwenden, in welcher ein Gramm bei Zimmernperatur etwa 3 Liter wässerigen Äthers zur Auflösung geaucht. Wesentlich stärkere Lösungen erhält man aus frischfälltem, amorphem Material; aus solchen „übersättigten" Löngen kann der Farbstoff langsam auskrystallisieren.

Mischungen von beiden Modifikationen werden durch Ausziehen t Äther von der amorphen Substanz befreit und dann bei 100° trocknet. Das krystallisierte Jodeosin stellt ein matt ziegelrotes lver dar.

2. Äther wird in zwei Zuständen gebraucht, wasserreich und sserarm. Da der käufliche Äther leicht sauer wird, ist er mit rdünnter Alkalilösung und darauf mit Wasser zu schütteln. Das i 18° aufgenommene Wasser läfst sich durch Ausfrieren in einer ltemischung leicht zum gröfsten Teil wieder beseitigen. Diese Art

[1] Mylius und Foerster, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24 I (1891), 1482.

der Reinigung ist oft zweckmäſsiger als die Destillation. Wasserhaltiger Äther, welcher in einer völlig gefüllten Flasche mit geglühter Soda in Pulverform geschüttelt wird, verliert Wasser und nimmt eine Spur Alkali auf. Derartiger Äther dient zum Abspülen der gebeizten Glasstücke.

3. Das destillierte Wasser soll womöglich neutral sein; in Glasflaschen wird es ein wenig alkalisch; bisweilen ist es kaum merklich sauer, nach freundlicher Angabe des Herrn Dr. Bannow von Humussäuren herrührend. Das käufliche destillierte Wasser ergibt manchmal festhaftende Algenvegetationen am Boden der Glasflaschen.

Alle diese Verunreinigungen sind für den vorliegenden Zweck unschädlich; die herzustellenden wässerigen Lösungen enthalten meist überschüssiges Alkali.

4. Ätherische Eosinlösung. Die als Reagens verwendete Lösung soll 0.5 g Jodeosin im Liter enthalten. Obwohl eine solche Lösung in bezug auf das krystallisierte Eosin übersättigt ist, hält sie sich in verschlossener dunkler Flasche monatelang ohne wesentliche Veränderung. Allmähliches Auskrystallisieren des Farbstoffes kann im Laufe der Zeit den Gehalt etwas verringern.

Mäſsige Änderungen in der Konzentration sind nicht schwerwiegend für das Ergebnis der Versuche.

Zur Herstellung der Lösung wird 0.5 g Jodeosin in einer Stöpselflasche in 13 ccm $^1/_{10}$-norm. Natronlauge gelöst, und die Lösung nach Hinzufügen von 120 ccm Wasser mit 15 ccm $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure versetzt, wodurch der Farbstoff zur Ausscheidung gelangt. Die gelbrote Mischung ist jetzt mit einem Liter wasserhaltigen Äthers kräftig durchzuschütteln, bis der Farbstoff gelöst ist. Die Trennung der Schichten bewirkt man in einem Scheidetrichter und wäscht die ätherische Schicht dreimal mit je 30 ccm Wasser; das Waschwasser ist zuletzt stark rotgefärbt.

Die ätherische Eosinlösung ist in möglichst gefüllten Flaschen aus gutem Glase in dunklem Schrank aufzubewahren. Frisches Glas entzieht der Lösung Eosin, Licht und Luft macht sie sauer. Soll der Farbstoffgehalt bestimmt werden, so löst man 10 ccm der ätherischen Eosinlösung in alkalischem Wasser zum Liter auf und vergleicht diese Lösung kolorimetrisch mit der alkalischen Standardlösung 6.

5. Reagens von konstanter Empfindlichkeit. Einwirkung von Luft und Licht raubt dem Reagens seine Empfindlichkeit.

Eine Lösung, welche ein halbes Jahr lang in halbgefüllter Flasche am Licht gestanden hat, ist nicht mehr imstande, die Verwitterungsschicht in den gewöhnlichen Reagierröhren sofort kenntlich zu machen, was von einer empfindlicheu Lösung unbedingt zu verlangen ist.

Die Prüfung der verdorbenen Lösung ergab neben dem unveränderten Jodeosin einen Gehalt an starker Säure, welcher 4 Zentigramm Ameisensäure im Liter äquivalent war.

Alkalimetrische Bestimmungen mit einer solchen Lösung würden für den vorliegenden Zweck vollkommen aussichtslos sein, wenn es nicht Mittel gäbe, die verlorengegangene Empfindlichkeit der reagierenden Flüssigkeit wieder herzustellen und auf gleicher Höhe zu erhalten.

Das Mittel besteht einfach in der Behandlung mit dem Natriumsalz des Jodeosins, welches in wässeriger einprozentiger Lösung zur Anwendung gelangt. Bei dem Schütteln mit dieser Lösung tritt eine Umsetzung ein, indem die starke Säure durch das Natron gebunden, und eine äquivalente Menge freien Eosins in die ätherische Lösung übergeführt wird. Die dadurch bedingte Erhöhung der Farbstoffkonzentration ist unwesentlich, die Empfindlichkeit der Lösung zum Nachweis von Alkali hat aber ein Maximum erreicht, so daſs die alkalische Oberfläche eines Reagierrohres leicht kenntlich gemacht werden kann. Die folgenden Versuche dienten dazu, die Veränderung, welche die Oxydation des Äthers in der Lösung bewirkt, noch näher abzuschätzen.

a) Zur Unterscheidung von reinem und sauerstoffhaltigem Äther kann Quecksilber dienen, welches man in völlig geschlossener Flasche damit schüttelt. Im ersteren Fall bleibt die Oberfläche des Quecksilbers glänzend, im letzteren überzieht sie sich mit einer Schicht von schwarzem Oxydul.

Ein Luftgehalt in der Flasche läſst auch bei dem Schütteln mit reinem Äther sogleich Oxydulhäute auf dem Quecksilber entstehen. Enthält der Äther Eosin, so bilden sich an Stelle des Quecksilberoxyduls violett gefärbte Farbstoffsalze.

b) Es ist bekannt, daſs Äther durch Sauerstoff zunächst in sehr aktive superoxydartige Stoffe verändert wird, welche dann zur Säurebildung Veranlassung geben.

Ameisensäure und Essigsäure kommen hier in Betracht; ihre Menge ist aber auf den gebräuchlichen Wegen schwer bestimmbar. Da das Jodeosin ebenfalls den Charakter einer Säure besitzt, so

war es fraglich, wie es sich im Vergleich zur Essigsäure verhalten würde.

Ein System von 10 ccm 1 $^0/_0$ iger Jodeosin-Natriumlösung und 100 ccm Äther wurde mit 1 mg Essigsäure versetzt und geschüttelt. Die nunmehr gelbgefärbte ätherische Schicht enthielt jetzt 7 mg Jodeosin, welcher 0.9 mg Essigsäure äquivalent sind. Wiederholter Zusatz von Essigsäure hatte eine ähnliche Steigerung des Farbstoffgehaltes zur Folge.

Daraus geht hervor, daſs Essigsäure bei Gegenwart von Äther das Eosin aus seinen Alkalisalzen leicht verdrängt; auf die angedeutete Weise ist daher ein Säuregehalt des Äthers leicht abzuschätzen, und das Verfahren mag gelegentlich auch zu Bestimmungen von Spuren anderer Säuren in wässeriger Lösung ebenso anwendbar sein wie die ätherische Eosinlösung in der Alkalimetrie.

c) Äther, mit 1 $^0/_0$ iger Lösung von Jodeosinnatrium geschüttelt, erscheint farblos und ist merklich frei von Farbstoff. Wurde eine solche Mischung in halbgefüllter farbloser Flasche dem wechselnden, zeitweise sonnigen Tageslicht ausgesetzt und gelegentlich geschüttelt, so färbte sich die ätherische Schicht mehr und mehr gelb; der nunmehr vorhandene Gehalt an Eosin nahm stetig zu und erreichte nach 10 Tagen 0.08 g für das Liter, äquivalent 8 mg Ameisensäure. Nach einem Monat betrug der Gehalt 0.3 g Jodeosin; die Lösung war nunmehr dunkelgelb gefärbt und stark alkaliempfindlich.

Eine an der Grenze der beiden Schichten entstandene, fortgesetzt zunehmende Trübung wird auf die Bildung eines Oxydationsproduktes des Farbstoffes zurückgeführt, welches die Empfindlichkeit der Lösung nicht merklich beeinträchtigt.

Eine nähere Untersuchung des bräunlichen, in Äther fast unlöslichen Oxydationsproduktes vom Jodeosin hat nicht stattgefunden, da seine Bildung nur bei absichtlich starker Belichtung erfolgt; eine solche, zumal die direkte Bestrahlung von der Sonne, kann man leicht vermeiden, und dann erweist sich die ätherische Eosinlösung sehr haltbar.

Das System von ätherischer Eosinlösung und 1 $^0/_0$ iger Lösung von eosinsaurem Natrium ist übrigens nicht für die dauernde Aufbewahrung bestimmt; es wird für die Versuche in völlig gefüllter brauner Flasche (ca. 300 ccm Inhalt) zur Hand gehalten; einige erbsengroſse Glasstücke erleichtern das Durchschütteln. Nach der Klärung ist die ätherische Schicht direkt in das Reaktionsgläschen abzugieſsen.

6. Alkalische Eosinlösung zum kolorimetrischen Vergleich. Gebraucht wird eine genau eingestellte wässerige Lösung von einem Zentigramm Jodeosin als Alkalisalz in einem Liter, also dem Gewichte nach eine Verdünnung 1:100000. Eine solche Lösung ist am Licht nicht dauernd haltbar, sie mufs für jede Versuchsreihe frisch hergestellt und in schwarzer geschlossener Flasche aufbewahrt werden. Zur Orientierung über den Grad der Haltbarkeit alkalischer Jod-Eosinlösungen sind folgende Versuche angestellt worden. Das Jodeosin wurde dabei als Natriumsalz $Na_2(C_{20}H_6J_4O_5)$ benutzt; die angegebenen Verdünnungen sind gravimetrisch gemeint und beziehen sich auf freies Eosin als Alkalisalz.

A. Lösung 1:100000.

a) Im geschlossenen Kolben erfuhr die Lösung bei diffuser, durch die Nacht unterbrochener Beleuchtung und Zimmertemperatur innerhalb 10 Tagen einen Verlust von 50 % der Farbenintensität.

b) In schwarzer Flasche blieb die Lösung unter den gleichen Bedingungen merklich unverändert.

c) In brauner durchscheinender Flasche fand sich bei wechselnder Beleuchtung nach einem Monat noch zwei Drittel der ursprünglichen Färbung vor.

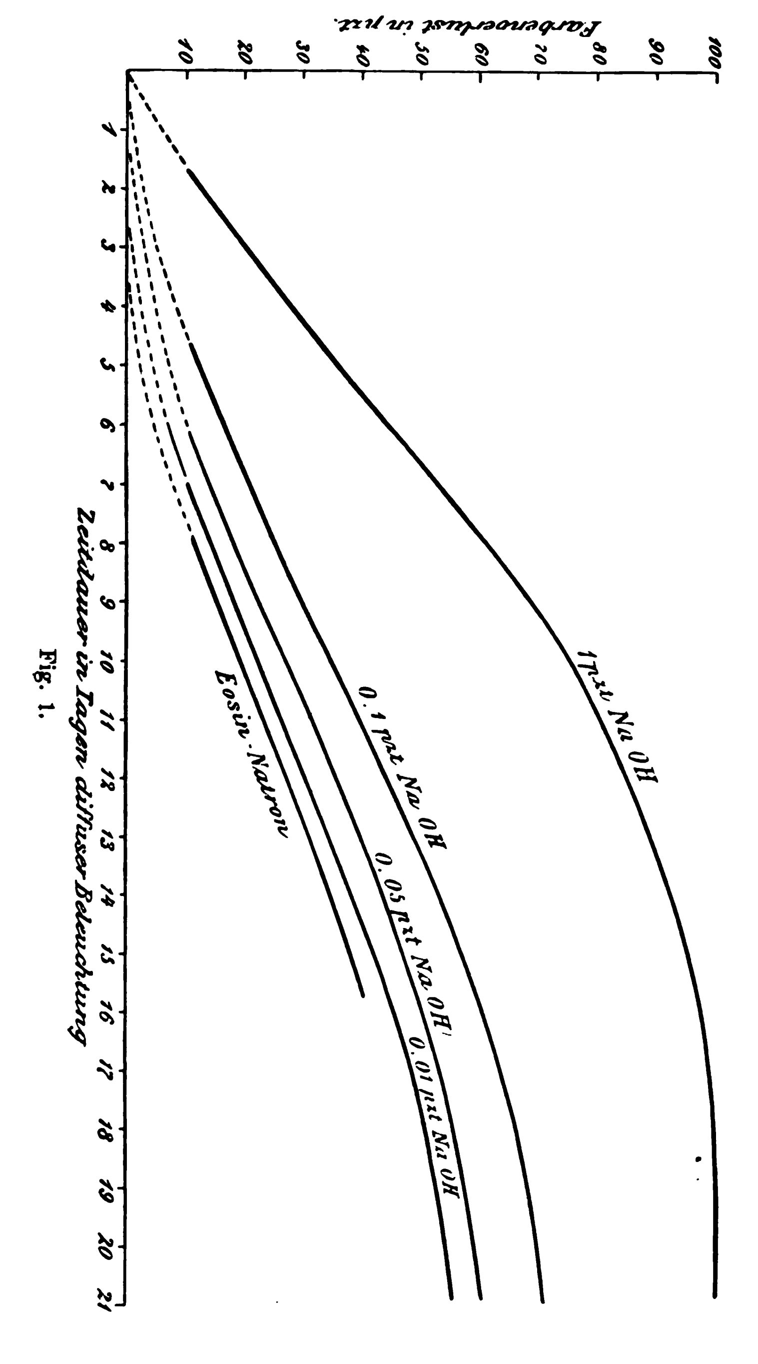
d) Dreistündige Bestrahlung mit Sonne führte im farblosen Kolben einen Farbenverlust von 80 % herbei; in brauner Flasche ergaben 5 Stunden Sonne einen Verlust von 50 %. In derselben Flasche sank die Färbung bei wechselnder, zum Teil sonniger Aprilbeleuchtung innerhalb von 10 Tagen auf 6 % des urspründlichen Wertes herab.

e) In farbloser Flasche, mit einem Auerlichtbrenner bestrahlt, verlor die 40° warme Lösung innerhalb 4 Tagen 60 % ihrer Färbung.

B. Lösung 1:10000.

a) In schwarzer Flasche blieb die Lösung während mehrerer Monate merklich unverändert.

b) Im farblosen Kolben Tag und Nacht an einem nach Norden gehenden Fenster stehend (Ausschlufs direkter Sonnenbestrahlung) erfuhr die Lösung, welche Zusätze von 0.01, 0.05, 0.1 und 1.0 % Natron (NaHO) erhalten hatte, die folgenden in der Kurvenzeichnung Fig. 1 veranschaulichten Verluste der Farbenintensität.



Einfluſs freien Natrons (NaOH) auf das Bleichen der Jodeosinlösung.

Fig. 1.

Verlust in Prozent der ursprünglichen Färbung.

Zeitdauer	Lösung B	0.01 % Natron	0.05 % Natron	0.1 % Natron	1.0 % Natron
10 Tage	20			35	75
16 „	40 etwas Eosin ausgeschieden	45	50	60	97
3 Wochen	40	55	60	71	99.5

Die Versuche ergeben, daſs der Bleichvorgang durch eine gröſsere Menge freien Natrons auſserordentlich beschleunigt wird.

C. Lösungen wechselnder Konzentration.

Ein genaueres Urteil über den Einfluſs der Konzentration der Farbstofflösungen auf den Bleicheffekt konnte durch die gütige Mitwirkung von Herrn Professor Brodhun gewonnen werden.

Vier in der Konzentration je um den 10fachen Betrag wechselnde Lösungen von eosinsaurem Natrium (1 Gramm, 1 Dezigramm, 1 Zentigramm und 1 Milligramm Jodeosin im Liter) wurden in einer Dunkelkammer dauernd der Lichtwirkung eines Wolframbrenners von 25 Kerzen ausgesetzt, um welchen sie in einem Abstande von ca. 10 cm gruppiert waren. Die Wärmestrahlen wurden dabei durch eine 2 cm dicke Wasserschicht zurückgehalten, so daſs die Lösungen nur eine Temperatur von etwa 20° hatten.

Man erhielt das folgende Ergebnis:

Lösung	I	enthielt	im	Liter	1.0 g	Jodeosin.
„	II	„	„	„	0.1 g	„
„	III	„	„	„	0.01 g	„
„	IV	„	„	„	0.001 g	„

Verlust in Prozent der ursprünglichen Färbung.

Dauer der Belichtung	Lösung I 1:1000	Lösung II 1:10000	Lösung III 1:100000	Lösung IV 1:1000000
4 Tage	unmerklich	20	91	98
8 „	3	35	96	100 farblos
12 „	8	50 getrübt	nicht bestimmbar gelbl. Farbenton	—

Nach einer Belichtung von 12 Tagen waren für das Auge verschwunden pro Liter:

Bei Lösung	I	0.08 g	Jodeosin =	8 %
„ „	II	0.05 g	„ =	50 „
„ „	III ca.	0.01 g	„ = ca.	98 „
„ „	IV	0.001 g	„ =	100 „

Die absolute Menge des durch die Bleichwirkung vernichteten Farbstoffes wächst also erheblich mit zunehmender Konzentration, während dieser Verlust, prozentisch betrachtet, wesentlich abnimmt. Fig. 2 zeigt die Kurven für die 4 Lösungen. Nach diesen Versuchsergebnissen ist anzunehmen, daſs die Lösungen bei noch gröſserer

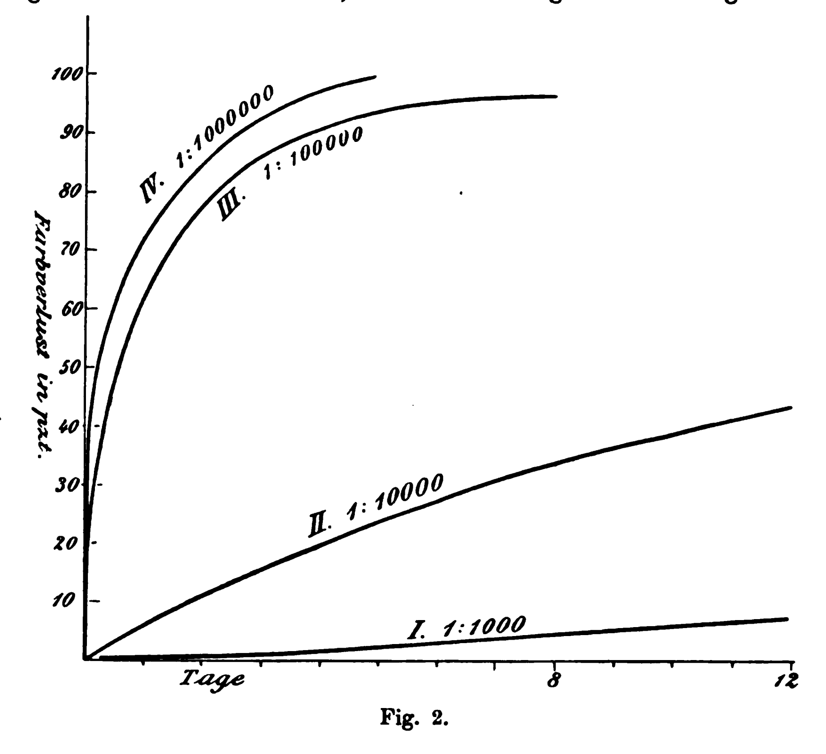


Fig. 2.

Konzentration, z. B.: 1 : 100 und 1 : 10, zwar prozentisch haltbarer werden, daſs aber die zerstörende Wirkung des Lichtes selbst bei diesen hohen Konzentrationen nicht aufgehoben ist.

D. Zur weiteren Charakterisierung des Jodeosins in kolorimetrischer Hinsicht mögen noch die folgenden Angaben dienen.

a) In Wasser ist krystallisiertes Jodeosin fast unlöslich, in Alkohol sowie in Eisessig schwer löslich. Essigsaure Lösungen sind

(wie die ätherischen) orangegelb; durch Zufügen von Alkali und Verdünnen mit Wasser werden sie rosenrot ohne einen scharfen Übergang. Die Farbenänderung erfolgt in demselben Sinne, wenn die essigsaure Lösung mit reinem Wasser verdünnt wird.

b) Konzentrierte wässerige Lösungen vom Natronsalz des Jodeosins erscheinen im Reagierrohr gelbrot, verdünnte rosenrot; Zusatz geringer Mengen von Essigsäure zu den rosenroten Lösungen hat nur kleine Farbenänderungen zur Folge; ebenso wird durch Zusatz geringer Mengen freien Alkalis zu den verdünnten Lösungen der Farbenton nicht geändert.

c) Verdünnte rote Eosinlösungen werden bei dem Erwärmen mit konzentrierter Natronlauge blau; bei längerem Erwärmen tritt Entfärbung oder Mifsfärbung ein; die blauen Lösungen werden bei der Verdünnung mit Wasser wieder rosenrot.

d) Verdünnte alkalische Jodeosinlösungen werden durch Behandlung mit schwefliger Säure oder mit Zink langsam entfärbt unter Auftreten einer grünen Fluorescenz.

Die vorstehenden Versuche bestätigen die bereits bekannte Tatsache,[1] dafs alkalische Lösungen von Jodeosin durch das Licht zersetzt werden. Sie sind um so weniger beständig, je mehr das Alkali in ihnen vorwaltet und je verdünnter sie sind.

Die unter Beihilfe des Lichtes vor sich gehende Zersetzung, bei welcher die Färbung für das Auge verschwindet, beruht offenbar auf der Überführung in nicht oder wenig gefärbte Produkte, welche unter Aufnahme der Elemente des Wassers entstehen mögen. In welcher Weise man sich diesen Vorgang zu denken hat, lehrt das Verhalten des Fluoresceins, welches bekanntlich die Muttersubstanz der Eosine darstellt. In saurer Mischung, durch Vereinigung von Resorcin mit Phtalsäure entstanden, hat es in alkalischer Lösung das Bestreben, unter Aufnahme von Wasser wieder in diese Komponenten überzugehen, wobei mancherlei Zwischenprodukte möglich und isolierbar sind.

Bei den Substitutionsderivaten des Fluoresceins treten blaue vergängliche Farbstoffe auf, welche die entsprechende Spaltung vermitteln; wesentlich deutlicher als bei dem Jodeosin tritt dies bei dem gewöhnlichen Bromeosin hervor, dessen blaugefärbter Alkaliverbindung eine wasserreichere Säure zugrunde liegt. In

[1] H. W. Vogel, Praktische Spektralanalyse 1889 I, S. 375.

den verdünnten, durch das Licht zum Teil gebleichten Jodeosinlösuungen ist von einer Blaufärbung nichts zu bemerken; sie zeigen vielmehr einen gelbroten Farbenton, während sie ursprünglich rosenrot waren. Inwieweit bei dieser Farbenänderung Oxydationsprozesse mitwirken mögen, soll hier nicht erörtert werden.

Die oben beschriebenen Versuche haben ergeben, dafs zur einwandfreien Aufbewahrung alkalischer Eosinlösungen die käuflichen braungelben Flaschen nicht genügen.

Der Bleichvorgang wird vermutlich zumeist durch die von dem Farbstoff absorbierbaren grünen Lichtstrahlen herbeigeführt, und diese gehen, wie ein Blick in das Spektroskop ergibt, durch das braune Glas hindurch.

Es bedarf vielmehr zur Aufbewahrung der Lösungen der völligen Fernhaltung des Lichtes, also schwarzer Flaschen, welche gegenwärtig kaum noch käuflich sind. Sie wurden vor 30 Jahren, als man die chemischen Lichtwirkungen meist auf ultraviolette Strahlen zurückführte, durch die braunen Flaschen aus dem Handel verdrängt.[1] Die lichtschützende Wirkung dieser letzteren wird aber augenscheinlich vielfach überschätzt, und die Wiedereinführung der schwarzen Flaschen mufs im Interesse der Technik aufs neue gefordert werden.

Als eine vorrätig zu haltende alkalische Eosinlösung, welche zur Herstellung verdünnter Lösungen für den Gebrauch dienen kann, empfiehlt sich die Lösung 1:1000, welche aus 1 g Jodeosin und 24 ccm $^1/_{10}$-norm. Natronlauge durch Auffüllen mit Wasser zum Liter leicht herzustellen ist.

Aber auch diese Flüssigkeit bedarf, wie die Normallösungen der Mafsanalyse, von Zeit zu Zeit einer Kontrolle.

II. Die Bruchflächen.

Unregelmäfsige Bruchstücke von Glas sind für den vorliegenden Zweck wenig geeignet, da sie nur selten glatte und mefsbare Oberflächen aufweisen. Ein Zerschlagen kompakter Glasstücke mit dem Hammer gibt nur eine geringe Ausbeute brauchbarer Stücke.

Zur Gewinnung einwandfreier Bruchflächen dienen am besten scharfkantige Glasstreifen von 4—8 mm Dicke und 2—4 cm Breite, welche aus gröfseren Tafeln glasermäfsig leicht abzuschneiden sind.

[1] Die Firma Warmbrunn Quilitz & Co. hat gemäfs privater Mitteilung ihren grofsen übriggebliebenen Vorrat von schwarzen Flaschen durch Einschmelzen seinerzeit vernichtet.

Bei dem Querbruch solcher Glasstreifen ist das Ritzen mit dem Diamanten zu vermeiden, da der so angebahnte Bruch zu mehr oder weniger rauhen Flächen führt. Mindestens ist die durch das Ritzen entstandene Kante rauh und gibt zu Störungen Veranlassung.

Glatte Bruchflächen erzielt man, indem man den Bruch von einem Kerb ausgehen läſst, welchen man mit Hilfe einer gröberen dreikantigen Feile an einer scharfen Kante des Glasstreifens erzeugt.

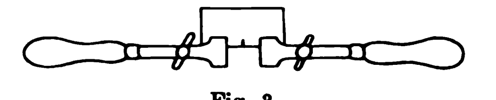


Fig. 3.

Spannt man jetzt die Platte in der beigezeichneten Weise in zwei mit Kork ausgelegte Feilkloben und übt auf die Handhaben einen sanften Druck aus, so erfolgt der Bruch mit groſser Leichtigkeit und führt stets zu glatten, leicht meſsbaren Flächen. Das Brechen geht hier vom scharfen Kerb aus als eine regelmäſsige Spaltung vor sich. Ist zum Bruch ein gröſserer Kraftaufwand nötig, so ist dies ein Zeichen gewaltsamen Zerreiſsens an nicht beabsichtigter Stelle; hierbei entstehen rauhe Flächen.

Bruchflächen von 100—200 qmm sind für die Versuche am bequemsten. Die Auswertung der Fläche erfolgt mit Dickenmesser und Millimeterstab; dabei sind Fehler von $\pm$ 2 % zuzulassen. Der stets rauhe dreieckige Kerbabschnitt, welcher kaum 1 % der Fläche ausmacht, ist nicht mitzurechnen.

Unregelmäſsigkeiten der Kanten oder Krümmungen der Flächen wird man zweckmäſsiger durch Schätzung berücksichtigen als durch mühsame Messungen genau auswerten.

Häufig steht die Glasmasse nicht in dicken Tafeln, sondern nur in mehr oder weniger dünnen, oft gekrümmten Lamellen zur Verfügung, wie in Röhren, Flaschen, Kolben usw. In diesen Fällen muſs man sich mit einer geringeren Genauigkeit bei der Messung der Bruchflächen und bei dem Ergebnis der Versuche begnügen. Biegeröhren und Glasstäbe von erheblicher Dicke liefern häufig rauhe Bruchflächen.

Das Bestreben, jede vorliegende Glasprobe vor der Lampe in eine für den Bruch geeignete Gestalt zu bringen (etwa eine rechteckige Platte), hat zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. Verdampfen von Alkali und Entglasungserscheinungen verursachen hier mannigfache Störungen. Die Verarbeitung zu dünnen Stäben ist

noch am leichtesten erreichbar; die Bruchflächen derselben sind aber für genauere quantitative Bestimmungen zu klein.

III. Der Beizvorgang.

Nachdem der Bruch in der soeben beschriebenen Weise vollzogen worden ist, stäubt man die Bruchfläche mit einem Tuschpinsel schnell ab und taucht das Bruchstück des zu prüfenden Glases mit Hilfe einer vergoldeten Pinzette schnell in der ätherischen Eosinlösung unter.

In den meisten Fällen soll die Berührung mit dem Reagens nur 1 Minute dauern. Hierzu ist ein kleiner Präparatenzylinder mit gutschliefsendem Stöpsel zweckmäfsig, welcher unmittelbar vor dem Gebrauch mit dem empfindlichen Reagens zu drei Viertel gefüllt wurde; in ein ähnliches Gefäfs giefst man den zum Abspülen dienenden, mit Soda behandelten Äther.

Nach Ablauf der Reaktionsfrist zieht man das Glasstück schnell aus der Eosinlösung und führt es in den Spüläther über, was leicht innerhalb von zwei Sekunden geschehen kann. Ein mehrmaliges Hin- und Herführen in der Flüssigkeit entfernt das anhaftende Reagens; nunmehr wird das gebeizte Bruckstück schnell nach gutem Ablaufe des Äthers auf eine Lage Filtrierpapier gelegt, worauf alsbald ein völliges Trocknen erfolgt. In keinem Falle darf es während der Verdunstung des Äthers zu einem Niederschlagen von Wasser kommen. Dies würde eine Tropfenbildung und somit eine Inhomogenität der gefärbten Schicht bedeuten, welche zu erheblichen Störungen führt.

Die Bruchfläche ist jetzt mit einer gleichmäfsigen roten Schicht überzogen, welche im auffallenden Licht glänzend grün erscheint; aber auch die übrigen Teile des Glasstückes sind gewöhnlich ein wenig gefärbt.

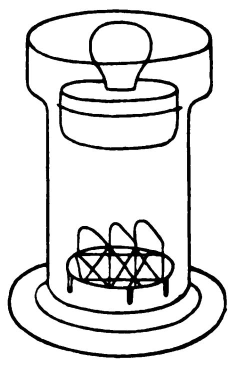
Es ist daher notwendig, die nicht in Betracht kommenden Oberflächen mit einem angefeuchteten Tuche vom Farbstoff zu säubern; besonders sorgfältig mufs dies mit der rauhen Ecke geschehen, welche von dem durch Feilen erzeugten Kerbe herrührt, denn an dieser Stelle liegen besonders grofse Mengen von Farbstoff angehäuft.

Der Beizvorgang darf übrigens in dem mit Luft gefüllten Gefäfs nur vorgenommen werden, wenn die Reaktionszeit wenige Minuten beträgt.

Bei einer Stundenprobe ist es nötig, das Gefäfs soweit mit dem Reagens zu füllen, dafs der eingesetzte Glasstöpsel jede Spur von Luft verdrängt, der Cylinder also völlig mit Flüssigkeit angefüllt ist.

Bei Dauerversuchen bei einer Berührungszeit von einem oder mehreren Tagen genügt auch diese Anordnung nicht, denn trotz des Glasstöpselverschlusses würde Äther verdunsten und Luft in das Gefäſs eindringen, wodurch die Empfindlichkeit der Reaktion beeinträchtigt wird.

Für solche Fälle haben sich Zylinder mit aufgestülptem Rand zweckmäſsig erwiesen; wie Fig. 4 zeigt, besitzen sie oberhalb des Stöpsels einen Raum, welcher mit einer 1 %igen Lösung von eosinsaurem Natrium gefüllt werden kann. Hierdurch ist der Zutritt von Luft verhindert, und es findet an der Schliffläche des Stöpsels nur ein Austausch von Äther durch wässerige Eosinlösung statt.


Fig. 4.

Zum Innehalten der Temperatur von 18° während längerer Zeit bedarf es eines Thermostaten.

Nicht immer lassen sich kleine Temperaturschwankungen vermeiden; eine Erhöhung der Temperatur hebt die Sättigung des ätherischen Reagens für Wasser auf und verändert durch einen Trockenprozeſs die niedergeschlagene Farbstoffschicht; sie kann dadurch in Wasser unlöslich werden.

Eine Erniedrigung der Temperatur führt Übersättigung mit Wasser herbei und kann unerwünschte Tropfenbildung an der Bruchfläche verursachen.

Praktisch hat es sich bei Dauerversuchen bewährt, in das Reaktionsgefäſs neben der ätherischen Lösung noch einige Tropfen derselben wässerigen Eosin-Natriumlösung einzuführen, welche den Glasstöpsel abschlieſst. Das Reagens wird dadurch mit Wasser gesättigt gehalten, und der Bildung fremder Säuren ist zugleich vorgebeugt.

Bei der gleichzeitigen Prüfung mehrerer Glasstücke dient ein kleiner Einsatzkorb aus Platindraht zur Aufnahme derselben (Fig. 4). Unedle Metalle haben sich dazu nicht bewährt. Messing, Nickel, Kupfer, Zinn, selbst Silber überziehen sich dabei mit den roten Metallsalzen des Jodeosins, was sich aus der aktiven Beschaffenheit des im Äther gelösten Sauerstoffs erklärt.

Die auf der Bruchfläche abgelagerte Farbstoffschicht läſst sich entweder durch Abdruck oder durch Auflösen in Wasser kolorimetrisch verwerten.

IV. Farbenabdruck der Beizschicht.

Die grünschillernde, auf der Bruchfläche lagernde Farbschicht läfst sich ihrem Betrage nach nicht abschätzen, solange sie am Glase haftet. Man ist jedoch leicht imstande, den Farbstoff nach Art des Stempelns auf weifses Papier zu übertragen. Zu diesem Zweck wird ein gehärtetes Filter von Schleicher & Schüll mit Wasser getränkt auf eine mit trockenem Filtrierpapier bedeckte Kautschukplatte gelegt. Bei der Abstempelung auf diesem feuchten Polster erhält man scharf begrenzte rote Bilder der Bruchflächen, deren wechselnde Farbenintensität die Reaktionsfähigkeit verschiedener Gläser objektiv zum Ausdruck bringt.

Bereits oben wurde angedeutet, dafs Konzentrationsänderungen im Gehalt des ätherischen Reagens an Jodeosin für die Menge des niedergeschlagenen Farbstoffes kaum von Einflufs sind; die Menge ist merklich gleich, ob die Lösung 1 g oder 0.2 Gramm Jodeosin im Liter enthält, da der Überschufs der Säure über das zu bindende Alkali in beiden Fällen sehr grofs ist.

Morphologisch ist jedoch ein Unterschied deutlich wahrzunehmen. Im ersteren Fall ist die niedergeschlagene Schicht von eosinsaurem Alkali homogen und amorph; sie erteilt dem Glase bei der Durchsicht eine rote Färbung; im letzteren Fall, wo in der verdünnteren Lösung die Sättigung des Alkali mit Eosin langsamer geschieht, ist das niedergeschlagene Salz krystallisiert und macht sich nur durch eine leichte rötliche Trübung bemerkbar, welche sich unter dem Mikroskop in körnige Formelemente auflöst. Die Bruchfläche erscheint in diesem Falle bei der Durchsicht ebensowenig rot, wie im reflektierten Lichte grün.

Wird aber auf dem erwähnten Wege eine Abstempelung vorgenommen, so erscheint die Rotfärbung auf dem Papier in beiden Fällen gleich intensiv; wie leicht ersichtlich, wird auf dem feuchten Papier eine gleich konzentrierte Lösung des Farbstoffes erzeugt.

Bei der Prüfung sehr alkalireicher Gläser kann auch die konzentrierte ätherische Eosinlösung eine Trübung des niedergeschlagenen Farbstoffes durch Krystallisation bei längerer Berührungszeit herbeiführen; die direkte Vergleichung mehrerer gebeizter Glasstücke durch den Augenschein wird dadurch bedeutend erschwert; das Abdruckverfahren hebt diese Schwierigkeit auf; es genügt indessen ebenfalls nicht strengeren Anforderungen der Unterscheidung. Bei geringer Farbenintensität treten die Unterschiede

viel deutlicher hervor als bei hoher Intensität, wo die Schicht des ziegelroten Eosinsalzes beinahe wie eine „Deckfarbe" wirkt. Aufserdem wird die Färbung des Abdruckes wesentlich durch die verschiedene Dicke und den Wassergehalt des Papiers, den angewandten Druck usw. beeinflufst. Aus diesen Gründen würde auch die Aufstellung einer bestimmten Farbenskala zur Beurteilung der Glasmassen nach dieser bequemen Probe keinen Zweck haben.

V. Die kolorimetrische Bestimmung auf nassem Wege.

Der auf der Bruchfläche niedergeschlagene Farbstoff ist in wässeriger Lösung bestimmt durch diejenige Gewichtsmenge krystallisierten Jodeosins, welche in dem gleichen Volumen alkalischen Wassers den gleichen Farbeneffekt hervorruft.

Die zur Vermittelung der Vergleichung dienende alkalische Lösung enthält 0.01 mg Jodeosin in einem Kubikzentimeter.

Die in der analytischen Praxis gebräuchlichen Kolorimeter[1] (welche die Versuchsfehler bis auf 0.5 % des Wertes herabzudrücken erlauben) sind für den vorliegenden Zweck nicht geeignet, da sie auf gröfsere Flüssigkeitsmengen und auf durchfallendes Licht berechnet sind. Hier handelt es sich aber um kleine Volumina Lösung von so geringer Farbenintensität, dafs zur besseren Beleuchtung des Farbstoffes die Reflexion von weifsen Wänden zu Hilfe genommen werden mufs. Bei meinen Versuchen bediene ich mich einer sehr einfachen Vorrichtung, welche Intensitätsunterschiede von 5 % noch leicht zu erkennen erlaubt und sich bis jetzt bewährt hat. Dieselbe besteht, wie Fig. 5 zeigt, aus einem kegelförmigen, in zwei gleiche Kammern geteilten Gefäfs aus weifs lackiertem Messingblech, welches drehbar auf einer senkrechten Achse befestigt ist.

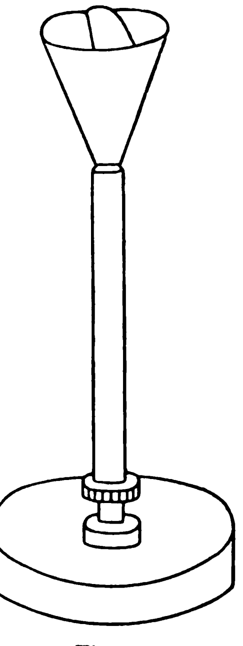


Fig. 5.

In welcher Weise dieser Doppeltrichter aus einer runden Messingscheibe durch Verlöten herzustellen ist, mag Fig. 6 andeuten.

[1] Vergl. G. u. H. Krüss, Kolorimetrie 1891, S. 43.

Zweckmäfsig werden mehrere solche Trichter von verschiedenem Inhalt (5, 10, 50 ccm) vorrätig gehalten, welche nach Erfordernis auf dem Stativ auszuwechseln sind.

Behufs der kolorimetrischen Bestimmung fafst man das gebeizte, sauber gereinigte Glasstück mit der Pinzette und spült die Bruchfläche durch häufig wiederholtes Eintauchen in 2—3 ccm alkalischem Wasser ab, welche sich in einem flachen Uhrglase befinden.

Die rote Lösung wird nunmehr in die eine Kammer des Kolorimetertrichters gegossen und durch eine erneute Abspülung der Bruchfläche ergänzt. Als Gefäfs für das nötige alkalihaltige

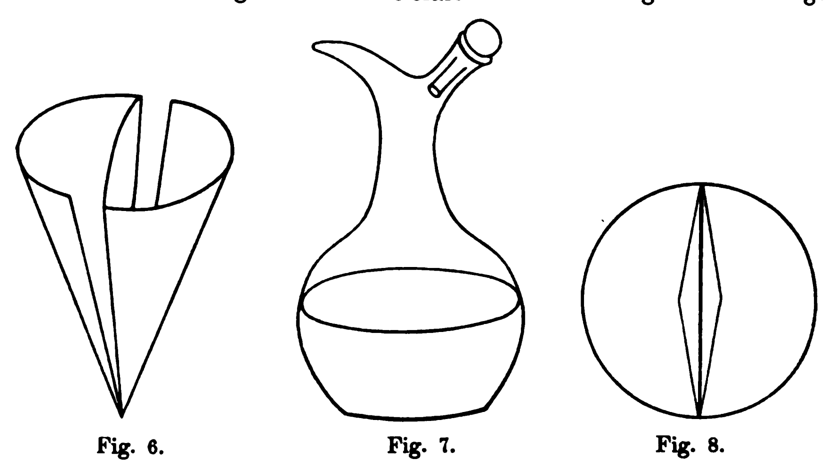


Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

Wasser dient dabei zweckmäfsig ein Tropfkolben von der in Fig. 7 angedeuteten Form. Unter Zusatz von Wasser läfst man nun aus einer mit der Hand gehaltenen graduierten Capillarpipette soviel der roten Vergleichslösung in die zweite Trichterkammer einfliefsen, dafs bei gleichem Flüssigkeitsniveau der Augenschein in beiden Kammern gleiche Farbenintensität ergibt; das Urteil darüber wird durch eine Drehung des Trichters behufs der Vertauschung der Felder ungemein erleichtert. In dem Doppeltrichter, welcher an der Spitze einen Winkel von 30—45° haben mag, können kleinere oder gröfsere Flüssigkeitsmengen unter analogen Bedingungen für den Vergleich voll ausgenutzt werden.

Der Vergleich der Färbungen wird nicht wesentlich durch die Abtönung der verschiedenen Schichtendicke, und ebensowenig durch die in Fig. 8 angedeutete Refraktionserscheinung gestört. Diese besteht darin, dafs innerhalb der Flüssigkeit beide Flächen der Trichterscheidewand dem darüber befindlichen Auge sichtbar werden,

wobei die Spitzen beider Trichterkammern durch eine rautenförmige Unterbrechung getrennt erscheinen.

Die senkrechte Betrachtung zeigt bei gleichförmiger Beleuchtung ein Bild, welches in beiden Hälften eine völlige Symmetrie nach Form und Farbe aufweist.

B. Ergebnis der Eosinprobe bei verschiedenen Glasarten.

So einfach auch das Prinzip der Eosinprobe erscheint, bedarf ihre Handhabung doch eine erhebliche Vorsicht, wenn sie zu sicheren Ergebnissen führen soll.

Die im Abschnitt A erörterten Fehlerquellen sind in der Tat so bedeutend, dafs die Frage berechtigt ist, ob dem Verfahren in der angegebenen Form überhaupt ein analytischer oder technischer Wert zukommt.

Es hat sich nämlich herausgestellt, dafs man kaum noch auf eine sichere zahlenmäfsige Vergleichung zweier Glasarten rechnen kann, wenn sie hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit um 10 % voneinander verschieden sind.

Eine Orientierung über das spezielle Verhalten der in der Technik verwendeten Glasarten wird am besten geeignet sein, die Frage zu beantworten.

Versuche mit Spiegelglas unter wechselnden Bedingungen.

Verwendet wurden geschliffene Platten des rheinischen Spiegelglases von 6 mm Dicke. Die vielfache Verwendung zu Spiegelscheiben garantiert eine gewisse Haltbarkeit gegen Verwitterungseinflüsse.

Die gebeizten Bruchflächen betrugen zwischen 100 und 200 qmm, und die darauf niedergeschlagene Menge Jodeosin wenige 1000stel Milligramm.

Zu jedem Versuch wurde ein frisches Bruchstück benutzt.

(S. Tabelle, S. 252.)

In der nachstehenden Zusammenstellung sind die verschiedensten Eosinwerte vertreten. Die Versuche Nr. 2, 3 und 4 ergeben Beispiele der Schwankungen, welche gleichartige Bestimmungen ergeben können; es empfiehlt sich, das Mittel aus mehreren Bestimmungen zu bilden und die auf 100 qcm Oberfläche bezogenen Eosinwerte in Milligrammen bis auf zwei Dezimalen abzurunden. Die Versuche

1 ccm der Vergleichslösung = 0.01 mg Jodeosin.

Versuchs-Nr.	Bruchstücke vor dem Beizen	Eintauchzeit	qmm Bruchfläche	ccm Vergleichslösung	mg Jodeosin auf 100 qcm
1	sogleich gebeizt	1 Sekund.	180	0.28	0.155
2	„	1 Minute	180	0.35	0.194
3	„	1 „	180	0.34	0.189
4	„	1 „	180	0.37	0.205
5	„	1 Stunde	180	0.38	0.21
6	„	1 Tag	180	0.50	0 28
7	15 Minuten zwischen Uhrgläsern	1 Minute			0.195
8	15 Minuten Laborator.-Luft	1 „			0.145
9	1 Stunde Laborator.-Luft	1 „			0.07
10	24 Stunden Laborator.-Luft	1 „			0
11	Abspülen mit Alkohol, dann mit Äther	1 „	380 2 Stücke	0.8	0.21
12	Abspülen mit Wass., dann mit Alkohol und mit Äther	1 „	300 2 Stücke	0.25	0.08
13	10 Min. in Wasser. Abspülen mit Alkohol und mit Äther	1 „	180	0	0

7—10 zeigen, daſs die gewöhnlich saure Luft eines Laboratoriums auf die frische Bruchfläche eines Glasstückes sogleich neutralisierend einwirkt in dem Grade, daſs dieser Einfluſs binnen einer Stunde den Effekt der Eosinprobe zu zwei Drittel vernichtet.

Die Eosinprobe muſs daher in gut ventilierten Räumen vorgenommen werden; die wenigen Sekunden, welche zwischen dem Zerbrechen des Glases und der Benetzung mit dem flüssigen Reagens vergehen, können dann in ihrem Einfluſs vernachlässigt werden.

Vergleicht man Nr. 1 und 6, so findet man, daſs eine 24stündige Berührung mit dem Reagens noch nicht doppelt soviel Farbstoff auf der Bruchfläche niedergeschlagen hat als die Einwirkung während einer Sekunde.

Man erkennt zunächst daran, daſs die Sättigung des angezeigten Alkalis mit der im Reagens befindlichen Eosinsäure so schnell vor sich geht, wie man es von einer Ionenreaktion erwarten kann. Dann aber ferner, daſs auch die erste Phase der Reaktion,

die hydrolytische Bildung von Alkali aus dem unveränderten Glase zunächst nur kleine Zeiträume beansprucht. Verglichen mit der Indifferenz der geschliffenen Glasflächen gegen die Aufnahme des Eosins erscheint der Anfangswert bei der Bruchfläche überraschend grofs. Hier bewirkt aber die zunehmende Dauer der Hydrolyse sehr bald eine Art Passivität der Glassubstanz, indem sich dieselbe mehr und mehr mit einer schwer durchdringlichen Silicatschicht überzieht, und diese Wirkung ist bereits nach 1 Minute wahrnehmbar.

Der Versuch 11 bestätigt die bekannte Tatsache, dafs die Glassubstanz das Alkali nicht als freies Oxyd enthält; Alkohol würde es sonst in Lösung bringen.

Die Versuche 12 und 13 zeigen andererseits, dafs das anfangs hydrolytisch erzeugte Alkali durch flüssiges Wasser schon nach wenigen Minuten von der Oberfläche völlig entfernt wird.

Die Minuten-Eosinprobe hat bei dem rheinischen Spiegelglas also zu dem konstanten Wert 0.2 Milligramm Jodeosin auf das Quadratdezimeter geführt, welcher 0.02 mg NaHO äquivalent ist.

Man vermag aus dem nach einer Minute angezeigten Alkali jedoch nicht den Betrag der durch das Wasser zersetzten Glasmasse zu berechnen, da vermutlich nicht die ganze Menge des in dieser ursprünglich vorhandenen Natrium- oder Kaliumoxyds in den gefärbten Niederschlag übergeht; ein Teil davon bleibt vielmehr in der nunmehr wasserhaltigen kieselsäurereicheren Oberflächenschicht zurück und entzieht sich der kolorimetrischen Wahrnehmung.

Angenommen, dieser Teil betrage zehnmal so viel als der durch den Beizvorgang angezeigte Teil des Alkalis, so würde, entsprechend 2 mg Jodeosin, das Gesamtalkali in der zersetzten Glasschicht noch nicht 0.2 mg Natriumoxyd gleichwertig sein. Wie die Zusammensetzung des Glases ergibt, hätte sich also die hydrolytische Veränderung vollzogen an etwa 1.5 mg oder 0.6 cmm einer Glasmasse, welche sich auf 100 qcm Oberfläche verteilt. Daraus berechnet sich eine Schichtendicke derselben von 0.00006 mm.

Mag auch diese Schätzung um den zehnfachen Betrag zu niedrig sein, so ist es in jedem Falle bemerkenswert, dafs eine Silicatschicht von dieser Gröfsenordnung die darunter befindliche Glasmasse gegen die rasche Zersetzung durch das Wasser deutlich zu schützen vermag.

Wasserglas.

Als Typus der schlechtesten Gläser andererseits kann das technische Wasserglas gelten, dem sich die „minderwertigen Gläser“ der Technik in Zusammensetzung und Eigenschaften mehr oder weniger nähern.

Die hydrolytische Untersuchung der Alkalisilicate von der einfachsten Zusammensetzung würde wissenschaftlich am interessantesten sein, sie ist jedoch schwer durchzuführen; gewöhnlich steht nur das technische Natron- oder Kaliwasserglas in geschmolzenen klaren Massen zur Verfügung, welche ca. 1 % erdige Stoffe enthalten.

Ich habe mit dem technischen Natronwasserglase einige orientierende Versuche über die Eosinprobe ausgeführt, welche folgendes ergeben haben.

Bei einer Eintauchzeit von einer Minute erhält man hier auf 100 qcm Bruchfläche 6 mg Jodeosin, bei einer Einwirkung von 24 Stunden etwa 200 mg, mithin 33mal soviel; das Spiegelglas hatte dagegen 0.2 und 0.28 mg des Farbstoffes ergeben; hier war das Verhältnis nur 1 : 1.4.

Zur Charakterisierung des Spiegelglases durch die Eosinprobe genügte schon eine Minute Eintauchzeit. Das technische Wasserglas hatte bei analoger Prüfung einen 30mal so grofsen Wert ergeben.

Mithin ist Aussicht vorhanden, dafs man auch bei anderen besseren oder intermediären Glasarten mit der kurzen Reaktionszeit von einer Minute merkliche Unterschiede wird feststellen können.

Eosinwerte bei anderen Glasarten.

Minutenprobe.

Die Prüfung verschiedenartiger Glasarten mit Hilfe der „Minutenprobe“ hat für 100 qcm der Bruchfläche folgende bereits 1904 erhaltene Werte[1] ergeben:

	Milligramm Jodeosin
Optisches Glas Nr. 5054 .	0.03
„ „ „ 3698 .	0.05
Gelbes Bouteillenglas . . .	0.08
Grünes „ . . .	0.14
Optisches Glas Nr. 3553 .	0.15
Gefäfs eines Akkumulators .	0.19
Thüringer Geräteglas . . .	0.20
Gelbes Zylinderrohr . . .	0.40
Minderwertiges Glas . . .	0.6

[1] Die Tätigkeit d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 1904; *Zeitschr. f. Instrumentenk.* **1905**, 149.

Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, dafs das hydrolytische Verhalten der in der Technik verarbeiteten Glassorten erheblich verschieden ist, und dafs die Eosionprobe trotz ihrer Fehlerquellen ein Mittel darstellt, die Glasarten nach dem Grade ihrer chemischen Aktivität in überraschend kurzer Zeit zu kennzeichnen.

Die so erhaltenen Eosinwerte, bezogen auf die Oberflächeneinheit, sind etwa dem zehnten Teil ihres Gewichtes Natron äquivalent; eine entsprechende Menge von Alkali war hydrolytisch bei dem Beizvorgang aus dem Glase erzeugt worden.

Man kann diesen Vorgang in feuchtem Äther am ehesten dem hygroskopischen Verhalten der Gläser in feuchter Luft an die Seite stellen; deutlicher erscheint der Parallelismus noch im Vergleich mit der „Verwitterung".

Hier wie dort ist es das Wasser, welches zunächst auf das Glas zersetzend einwirkt, indem es Alkali erzeugt. Während dasselbe bei dem Beizvorgang sogleich an die Eosinsäure gebunden wird, ist es bei der Verwitterung die Kohlensäure, welche es sogleich in Beschlag nimmt. In der Tat bestehen bekanntlich die auf dem Glase sich ansammelnden Verwitterungsprodukte zum weitaus gröfsten Teil aus Alkalicarbonat.

Optische Gläser.

Wenn es im ganzen schon ein erheblicher Vorteil ist, die zu den verschiedensten Zwecken der Technik benutzten Glasarten miteinander hydrolytisch vergleichen zu können, so könnte ein solches Verfahren den für die Optik gebrauchten Glasarten besonders zugute kommen. Hier spielen die alkalischen Verwitterungsprodukte, welche sich auf den geschliffenen Objekten ablagern, eine äufserst störende Rolle, und es gab bisher keine zuverlässige Methode, welche den Grad der Verwitterbarkeit eines optischen Glases im voraus zahlenmäfsig zu bestimmen erlaubt. Man war hier vielmehr auf die sorgfältige Beobachtung der zunehmenden Trübung angewiesen, welche die Atmosphäre in langen Zeiträumen auf den polierten Glasstücken tatsächlich hervoruft. Erst in neuester Zeit ist von Herrn E. Zchimmer[1] eine auf der Wirkung erwärmter feuchter Luft beruhende wirksame Methode ermittelt worden, solche Verwitterungserscheinungen auf mikroskopischem Wege in verhältnismäfsig kurzer Zeit zu erkennen.

[1] E. Zschimmer, *Z. f. Elektrochem.* 11 (1905), 629.

Seitdem die Herstellung optischer Glasarten durch das wissenschaftliche Zusammenwirken von ABBE und SCHOTT eine so grofse Förderung erfahren hat, ist das Bedürfnis der Beurteilung des Glases nach chemischer wie nach physikalischer Richtung in fortgesetztem Steigen begriffen.

Die Firma Schott und Gen. in Jena hat der Reichsanstalt Platten von 17 verschiedenen Typen optischer Kron- und Borosilicat-Krongläser zur Verfügung gestellt, an denen das Eosinverfahren versucht worden ist.

Diese Platten waren mit der Diamantsäge aus gröfseren Stücken geschnitten, aber nicht poliert worden. Das Eosinverfahren ist dadurch besonders erschwert, denn in den rauhen Oberflächenschichten der Glasstücke lagert sich besonders viel Farbstoff ab, welcher vor der kolorimetrischen Auswertung der glatten Bruchfläche nur mit der gröfsten Mühe entfernt werden kann.

Trotz dieser Erschwerung gelang es bei Anwendung der Minutenprobe leicht, das haltbarste Glas zu ermitteln. Vor den Versuchen hatte ich die Kenntnisnahme der Bezeichnung oder der Zusammensetzung der Glastypen absichtlich vermieden.

Herr Dr. ZSCHIMMER in Jena, mit welchem ich in Verbindung getreten bin, hat andererseits Parallelversuche ausgeführt, bei welchen nicht Bruchstücke, sondern geschliffene und polierte Proben der 17 Glasarten in Dauerversuchen auf die bei der natürlichen Verwitterung entstehenden Beschläge geprüft wurden.

Die Glasproben, runde Scheiben von 10 mm Durchmesser, waren unterhalb der plangeschliffenen Deckplatte eines mit gewöhnlicher atmosphärischer Luft gefüllten, hermetisch abgeschlossenen Glastroges (von halbzylindrischer Form, 160 mm Länge und 35 mm Durchmesser) reihenweise befestigt; sie waren also dauernd mit ca. 60 ccm Luft von gewöhnlichem Wasser- und Kohlensäuregehalt in Berührung, und ihre Veränderung konnte mikroskopisch verfolgt werden.[1]

Die Figg. 1—4 Tafel VI zeigen bei 4 verschiedenen Glastypen die im Laufe von 8 Monaten entstandenen Verwitterungsprodukte als feine Tropfenbildungen bei 56facher Vergröfserung.[2]

Die Eosinprobe an Bruchflächen derselben Glasarten ergab

---

[1] Zur Dichtung wurde Mastixkitt verwendet; es ist daher nicht ausgeschlossen, dafs die Luft eine Spur flüchtiger Harzbestandteile enthielt.

[2] Nur das Kronglas 0.60 (Nr. 4) war über 1 Jahr der Luft ausgesetzt gewesen; schon nach 8 Monaten schien die Tropfenbildung gleich intensiv.

andererseits (bei einer Eintauchzeit von 1 Stunde) auf 1 qdcm der Bruchfläche für:

1.	Jenaer Borosilicatkron O 802 . .	0.01	mg Jodeosin
2.	„ Prismenkron O 3832 . .	0.02	„ „
3.	„ Borosilicatkron O 3453 . .	0.15	„ „
4.	„ Silicatkron O 60	0.4	„ „

Die Veränderung der Gläser hat sich also bei beiden Versuchsreihen in der gleichen Reihenfolge vollzogen.

An die Haltbarkeit des Glases 2 Typus O 3832 werden in der optischen Praxis die gröfsten Anforderungen gestellt; es wird für Feldstecherprismen, Entfernungsmesser usw. in abgeschlossenen Räumen verwendet, welche eine Reinigung der Glasflächen nicht gestatten. Erfahrungsgemäfs ist ein Glas dieser Art für die genannten Zwecke vorzüglich geeignet.

Noch etwas widerstandsfähiger hat sich das Glas 1 erwiesen.

Andererseits kommen bei den Gläsern 3 und 4 die Einflüsse der Verwitterung in der Praxis schon wesentlich störend in Betracht.

Auch bei den übrigen Typen der 17 Glasarten machte sich (mit wenigen Ausnahmen) ein deutlicher Parallelismus in der Veränderlichkeit bei beiden Versuchsreihen bemerkbar.

Dadurch ist der Beweis erbracht, dafs die an Bruchflächen der Gläser vorgenommene Eosinprobe auch zur Beurteilung der Verwitterbarkeit geschliffener Stücke geeignet ist. Ob die Eosinprobe einen Mafsstab für die Haltbarkeit aller optischen Glastypen ergibt, bleibt noch zweifelhaft. Geltung hat die Probe zunächst nur für die gewöhnlichen Kron- und Borosilicatkrongläser. In welcher Beziehung die Eosinprobe zur Haltbarkeit der barytreichen schweren Krongläser und der bleireichen Flintgläser steht, mufs durch besondere Versuche festgestellt werden.

Reaktionsfähigkeit des Glases nach Eosinkurven.

Häufig wird der Fall eintreten, dafs zwei Glasarten von wesentlich verschiedener Zusammensetzung bei einer kurzen Eintauchzeit den gleichen Eosinwert ergeben; eine längere Berührung mit der ätherischen Lösung schlägt dann mehr und mehr divergierende Mengen von Farbstoff nieder.

Zur eindeutigen Charakterisierung der Reaktionsfähigkeit einer Glasart ist demnach eine vereinzelte Eosinprobe bei be-

stimmter Eintauchzeit nicht genügend; behufs genauerer Definierung mufs vielmehr auch die Zunahme der Eosinwerte bei wachsender Berührungszeit bestimmt werden.

Bei geringeren Glasarten wird man hier mit kurzen Zeiträumen auskommen, zum Beispiel:

Nr.		Milligramme Jodeosin			Quotient 1 Stunde / 1 Minute
		1 Minute	10 Minuten	60 Min.	
1	Kaliwasserglas	3.2	18		
2	Röhrenglas A (minderwertig)	1.3	4.2	5.7	4.4
3	Röhrenglas B (minderwertig)	0.5	1.0	1.5	3.0
4	Apparatenglas	0.2	0.2	0.2	1

Während, wie die Kurvenzeichnung Fig. 9 ergibt, die Eosinwerte bei den minderwertigen Glassorten 1, 2, 3 über eine Stunde hinaus stark zunehmen, ist das brauchbare Apparatenglas 4, ebenso wie das obenerwähnte Spiegelglas, bereits innerhalb einer Minute in den passiven Zustand gelangt. Um eine merkbare Zunahme der Eosinwerte festzustellen, würde es hier einer vielstündigen Eintauchzeit bedürfen.

Die resistenteren Glasarten liefern Eosinkurven, welche in ihrer Form nur wenig voneinander abweichen. Nachdem der hygroskopische Anfangseffekt schnell erreicht worden ist, tritt, wie bereits oben erwähnt, sehr bald ein Zustand langsamer Zersetzung ein, während dessen die anfangs stark gekrümmte Kurve fast geradlinig verläuft.

Dieser Teil der Kurve ist für die Beurteilung der Verwitterbarkeit des Glases in der Praxis mafsgebend.

Anstatt der mühevollen Ermittelung einer vollständigen Kurve wird es bei den technischen Gläsern in den meisten Fällen genügen, den Eosineffekt einer kurzen und einer langen Eintauchzeit zu ermitteln. Es empfiehlt sich demnach bei genaueren Untersuchungen, der Minutenprobe (I) eine Tagesprobe (II) an die Seite zu stellen, bei welcher die Eintauchzeit 24 Stunden dauert.

Der Wert I ist dann wesentlich als hygroskopischer Effekt, die Differenz II — I aber als die zeitliche Zunahme der Zersetzung zu betrachten, welche die langsame Verwitterung bestimmt.

Bei der Besprechung der optischen Gläser konnte die bekannte

Tatsache bestätigt werden, dafs die spätere hydrolytische Zersetzung der Gläser häufig um so stärker ist, je gröfser der Anfangswert (der hygroskopische Effekt) sich ergeben hat.

Dafs man aber aus der hydrolytischen „Anfangszersetzung“ nicht immer einen Schlufs auf den Verlauf der verlangsamten Zersetzung ziehen darf, zeigen die folgenden Beispiele:

	Milligramme Jodeosion auf 1 qdm Bruchfläche		
	Minuten-probe I	Tages-probe II	Zunahme II—I
Glas A	0.01	0.01	0
„ B	0.16	0.4	0.24
„ C	0.17	0.8	0 63
„ D	0.20	1.1	0.9
Spiegelglas	0.20	0.28	0.08

Während bei den Glastypen *A B C* und *D* die „Zunahme“ mit den Anfangswerten I fortschreitet, ist sie bei dem Spiegelglase auffällig gering, besonders dem Glase *D* gegenüber, mit welchem es den Anfangswert gemeinsam hat.

Die Zusammenstellung läfst erkennen, dafs man in der Spiegelglastechnik wenig Wert darauf legt, die Hygroskopizität der Substanz, destomehr aber, die Verwitterung derselben zu beseitigen, und dafs dies bei dem rheinischen Spiegelglase in ähnlicher Weise gelungen ist wie bei den Borosilicat - Prismengläsern, welche im Jenaer Glaswerk dargestellt worden sind.

Wie leicht ersichtlich, ist dies auf die günstige Zusammensetzung zurückzuführen, welche bei der Extraktion der Sub-

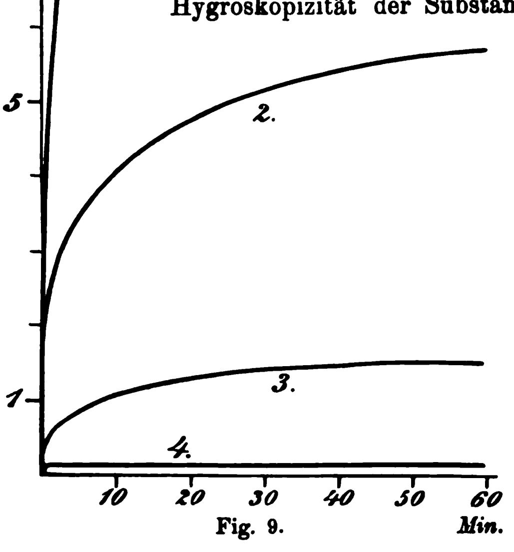


Fig. 9.

stanz die Entstehung dichter von Wasser schwer durchdringlicher Oberflächenschichten bedingt.

Inhalt:

1. Die Reaktionsfähigkeit starrer Silicatgläser gegen Flüssigkeiten ist nur mit Hilfe frischer Bruchflächen bestimmbar.

2. Die Reaktion mit feuchter ätherischer Jodeosinlösung gibt an Bruchflächen von Glas Veranlassung zur Abscheidung roter Eosin-Alkalischichten, welche zu kolorimetrischen Bestimmungen geeignet sind.

3. Die Untersuchung der Fehlerquellen der „Eosinprobe" ergibt einen mittleren Fehler von wenigstens 5 $^0/_0$ des Wertes.

4. Bei kurzer Berührungsdauer (1 Minute) liefert die Eosinprobe Zahlenwerte, welche sich aus einer raschen hydrolytischen Zersetzung des Glases erklären und den „hygroskopischen Effekten" entsprechen.

5. Die Eosinreaktion wird verlangsamt durch die Bildung alkaliarmer schwer durchlässiger Oberflächenschichten, welche das Glas mehr und mehr „passiv" machen.

6. Bei resistenten Gläsern ist die Wendung zum passiven Zustand bereits nach 1 Minute Eintauchzeit erreicht.

7. Glasarten, bei welchen der Übergang vom aktiven in den passiven Zustand länger als 1 Stunde dauert, sind hydrolytisch minderwertig.

8. Die „Minutenprobe" kann als Mafs für die Hygroskopizität der gewöhnlichen Silicatgläser betrachtet werden.

9. Als Mafs der Verwitterbarkeit solcher Gläser ist die Minutenprobe nicht genügend, da die erstere nicht von der Hygroskopizität abhängt und mit ihr nicht immer parallel geht.

10. Als relatives Mafs der Verwitterung mehrerer Glasarten läfst sich der Zuwachs der Eosinwerte zwischen einer kurzen (1 Minute) und einer langen (1 Tag) Berührungszeit betrachten.

Durch zwei derartige Bestimmungen ist jede Glasart hydrolytisch scharf zu kennzeichnen.

11. Bei den leichten optischen Gläsern können die an Bruchflächen bestimmten Eosinwerte auch als mafsgebend für die relative Verwitterbarkeit der geschliffenen Objekte betrachtet werden; das Verhalten der schweren blei- und bariumhaltigen Gläser bleibt noch zweifelhaft.

Charlottenburg, 6. Juni 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Juni 1907.

eschmolzene krystallwasserhaltige Salze als Lösungsmittel für die Gefrierpunktsmethode.[1]

Von

J. Livingston R. Morgan und H. K. Benson.[2]

Die Erniedrigung des Gefrierpunktes eines Lösungsmittels durch usatz einer darin löslichen Substanz ist seit einer Reihe von Jahren ir die Bestimmung des Molekulargewichtes gelöster Stoffe angeendet worden. Fast alle Arten von Flüssigkeiten sind systeatisch als Lösungsmittel für diesen Zweck untersucht worden; och sind — abgesehen von einer Ausnahme — keine Resultate eralten worden mit den Flüssigkeiten, die durch Schmelzen krystallasserhaltiger Salze entstehen. Loewenherz[3] der für den geannten Zweck geschmolzenes $Na_2SO_4.10H_2O$ verwendete, hat genden, dafs es sich wie alle anderen Flüssigkeiten verhält, und ır insofern eine besondere Stellung einnimmt, als es in den Fällen, o die gelöste Substanz ein gemeinsames Ion mit dem Lösungsittel hat, die Ionisation verhindert oder wenigstens zurückdrängt. ie vorliegende Arbeit befafst sich mit der analogen Untersuchung ıderer geschmolzener wasserhaltiger Salze, um festzustellen, ob es Verhalten allgemein ist oder nicht.

Diese Salze schmelzen bei verhältnismäfsig niedrigen Tempeıturen zu klaren Flüssigkeiten und erfüllen die für die Anwendung er Methode erforderlichen Bedingungen, d. h. beim Abkühlen heiden sie sich auch in Gegenwart einer zweiten Substanz eine ste Phase von derselben Zusammensetzung wie die Flüssigkeit aus.

Der verwendete Apparat hatte die von Smeaton vorgeschlagene orm, bei dem das Rühren des Kältebades und der Lösung nach

---

[1] Auszug aus der Dissertation von H. K. Benson (Columbia 1097).

[2] Nach dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 18 (1895), 70.

dem Impfen dauernd erfolgt. Die Rührer werden durch einen kleinen Motor angetrieben. Die Ablesung der Temperaturen erfolgte entweder an einem Normalthermometer (G. S. Nr. 5853, 1903), das in 0.02° geteilt war, oder an einem BECKMANNschen Thermometer mit Teilung in 0.01°. Das Kühlbad wurde 4—8° unter dem Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels gehalten; die Unterkühlung betrug nach Möglichkeit 1°; war sie gröfser, so wurde die Konzentrationsänderung berücksichtigt durch die Formel, welche den Bruchteil (f) des abgeschiedenen Lösungsmittels ergibt nämlich $f = \Delta t \cdot \frac{c}{w}$, wo c die spezifische Wärme der Flüssigkeit, w die latente Schmelzwärme (beide beim Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels) und Δt die Unterkühlung in Graden ist.

In jedem Falle wurde die Abscheidung des festen Stoffes durch Impfung mit einem Krystall herbeigeführt und durch Analyse wurde festgestellt, dafs die ausgeschiedene feste Phase dieselbe Zusammensetzung hatte wie das reine flüssige Lösungsmittel.

Herstellung der Lösungsmittel.

$CaCl_2.6H_2O$.

Das reine Calciumchloridhexahydrat schmilzt in seinem Krystallwasser bei 29.48° C. KAHLBAUMS reines Salz wurde geschmolzen, unterkühlt, mit einem Krystall geimpft, und die ausgeschiedene feste Masse von der anhängenden Flüssigkeit befreit. Dies Verfahren wurde fortgesetzt, bis der Gefrierpunkt des geschmolzenen festen Stoffes konstant 29.48° blieb.

Um die molekulare Gefrierpunktserniedrigung dieses Lösungsmittels zu erhalten, wurde die Beziehung $K = \frac{0.02\,T^2}{w}$ verwendet, wo w die Schmelzwärme von 1 g Lösungsmittel, nämlich 40.7 cal[1] und T den absoluten Schmelzpunkt 29.48° + 273° bedeutet. Beim Einsetzen dieser Zahlen erhält man $K = 45.0$.

$LiNO_3.3H_2O$.

Dieses Salz wurde in derselben Weise wie $CaCl_2.6H_2O$ hergestellt, der Schmelzpunkt nach der Reinigung betrug 29.88°. Da

[1] TAMMANN, Krystallisieren und Schmelzen.

kein Wert für die latente Schmelzwärme in der Literatur gefunden werden konnte, wurde K für dieses Salz direkt durch den Versuch unter Anwendung von Glykol bestimmt. 2.101 g Glykol ($M = 62$) in 100 g geschmolzenem $LiNO_3.3H_2O$ erniedrigten den Gefrierpunkt von 29.88° auf 29.00°, d. h. um 0.880°, woraus sich $K = 26.0$ berechnet. Dieser Wert ergab für alle angewandten Substanzen sehr zufriedenstellende Zahlen. Benutzt man den Wert $K = 26.0$ in der Formel $K = \frac{0.02\ T^2}{w}$, und löst diese Gleichung nach w auf, so findet man die latente Schmelzwärme von $LiNO_3.3H_2O$ bei seinem Schmelzpunkt 29.88° zu 70.6 Grammkalorien für 1 g.

$Na_2CrO_4.10H_2O$.

Die Herstellung dieses Salzes verursachte viel mehr Mühe als sonst. Es war jedoch möglich, durch Impfen überkühlter, gesättigter Lösungen von Na_2CrO_4 mit einem Krystall $Na_2CrO_4.10H_2O$ ein Salz mit einem Schmelzpunkt 19.92° zu erhalten. Dieses haben wir als Lösungsmittel verwendet, obwohl es wegen der scheinbaren Existenz anderer weniger stabiler Formen, die in der Nachbarschaft auskrystallisieren, nicht leicht zu erhalten ist. Die Werte von K wurden auch hier wieder durch den Versuch gefunden, wobei $NaNO_3$ als gelöste Substanz diente; die Untersuchung über die zwei anderen Lösungsmittel hatte nämlich gezeigt, daſs die Ionisation eines gelösten Salzes, welches mit dem Lösungsmittel ein Ion gemeinsam hat, verhindert wird. 0.9016 g $NaNO_3$ ($M = 85$) in 100 g geschmolzenem $Na_2CrO_4.10H_2O$ erniedrigten den Gefrierpunkt um 0.408°, woraus sich ergibt $K = 38.5$. Dieser Wert von K in der Formel $w = \frac{0.02\ T^2}{K}$ führt zum Wert 44.5 Kalorien für die Schmelzwärme von 1 g $Na_2CrO_4.10H_2O$ bei seinem Schmelzpunkt 19.92°. Obwohl dieser Wert von K ziemlich zufriedenstellende Resultate für andere Substanzen gibt, so können wir nicht zu ihm dasselbe Vertrauen haben, wie zu den anderen.[1] [2]

---

[1] Die Untersuchung über dieses Salz und über andere wird in diesem Laboratorien fortgesetzt.

[2] Nach LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen (3. Aufl., S. 470) beträgt die Schmelzwärme von 1 g $Na_2CrO_4.10H_2O$ bei 10.5° 36.0 cal., bei 23° 39.2 cal. (BERTHELOT). Anmerk. d. Übersetzers.

Molekulargewichte in Lösung.

$CaCl_2 . 6H_2O$ als Lösungsmittel $K = 45.0$.

g auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung in °	Molekular-gewicht
	I. Glycerin[1] (92).	
3.160	1.58	90
5.484	2.74	91
6.962	3.46	91
7.894	3.73	87
9.590	4.91	88
13.425	7.26	83
	II. Harnstoff[2] (60).	
0.891	0.595	67
1.185	1.185	66
3.860	2.560	65
	III. Glykol[3] (62).	
2.633	1.640	70
3.300	2.153	68
5.341	3.345	72
	IV. Kaliumchlorid[4] (74).	
0.292	0.181	73
0.702	0.423	75
	V. Calciumbromid[5] (200).	
0.371	0.087	192

In konzentrierteren Lösungen liegt der Gefrierpunkt höher als der des $CaCl_2 . 6H_2O$, was wahrscheinlich auf Abscheidung von $CaBr_2 . 6H_2O$ beruht.

g auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung in °	Molekular-gewicht
	VI. Chlorwasserstoff[6] (36.5).	
0.347	0.421	37
0.438	0.605	33
0.861	1.181	33
	VII. Kaliumnitrat[7] (101).	
0.596	0.520	51
1.513	1.198	56
1.564	1.180	58

[1] Kahlbaums „Spezial K".

[2] Kahlbaums chem. reines Präparat, nicht gereinigt.

[3] Sammlungspräparat.

[4] Kahlbaums chem. reines Präparat, 3 mal umkrystallisiert.

[5] Hergestellt aus isländischem Kalkspat und reiner Bromwasserstoffsäure.

[6] Reines trockenes HCl wurde in die Lösung im Gefrierrohr eingeleitet und nach Beobachtung des Gefrierpunktes seine Menge durch Titration mit Basis bestimmt.

[7] Kahlbaums chem. reines Präparat, nicht weiter gereinigt.

g auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung in °	Molekular-gewicht
	VIII. Äthylalkohol[1] (46).	
0.2652	0.21	57
1.0958	0.89	56
1.8550	1.32	63
3.5057	2.21	71
4.2900	2.47	78
5.2140	2.85	82
7.2292	3.40	96
9.2517	3.83	109
11.4259	4.26	121
13.5912	4.68	131
19.6313	5.57	158
25.2080	6.47	175
	IX. Essigsäure[2] (60).	
1.041	0.63	74
1.388	0.84	74
1.975	1.20	75
2.878	1.46	92
13.034	4.99	121
16.440	5.74	131
22.180	6.68	150
33.680	8.67	174
	X. Ameisensäure[3] (46).	
1.146	1.00	52
5.288	4.11	58
8.647	6.12	64
8.844	6.18	64
14.775	9.58	69

Lösungsmittel $LiNO_3.3H_2O$ $K = 26.0$.

g auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung in °	Molekular-gewicht
	XI. Glykol[4] (62).	
2.101	0.880	62
3.553	1.500	61
4.153	1.811	59
6.107	2.620	60
22.120	9.880	58

[1] Kahlbaums absoluter Alkohol.
[2] Kahlbaums „Spezial K".
[3] Kahlbaums „Spezial K".
[4] Dieselbe Probe wie bei $CaCl_2.6H_2O$.

g auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung in °	Molekular-gewicht
	XII. Erythrit[1] (122).	
1.102	0.261	110
2.350	0.640	95
3.610	0.963	98
3.983	1.020	101
7.007	1.821	100
	XIII. Aceton[2] (58).	
0.898	0.400	58
3.644	1.511	63
4.075	1.642	65
8.020	2.870	73
	XIV. Mannit[3] (182).	
0.412	0.062	174
1.529	0.220	180
1.842	0.281	171
3.011	0.450	174
	XV. Methylalkohol[4] (32).	
0.939	0.781	31
3.277	2.550	33
5.819	4.230	35
7.023	4.810	37
13.825	8.730	43
	XVI. Äthylalkohol (46).	
1.953	1.040	48
5.356	2.461	56
8.704	3.320	68
9.040	3.500	67
17.136	5.042	88
	XVII. Essigsäure (60).	
2.700	1.160	60
4.310	1.791	62
5.631	2.262	62
8.486	3.118	70
8.974	3.180	73

[1] 5 g in 100 g Wasser erniedrigten den Gefrierpunkt um 0.765, was $M = 121$ ergibt.

[2] Kahlbaums Präparat, nicht weiter gereinigt.

[3] 1.832 g dieser Probe in 100 g Wasser erniedrigten den Gefrierpunkt um 0.160, was $M = 178$ ergibt.

[4] Kahlbaums absoluter Alkohol.

g auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung in °	Molekular-gewicht
	XVIII. Lithiumbromid[1] (87).	
1.492	0.441	88
1.585	0.480	86
2.570	0.782	86
	XIX. Kaliumnitrat (101).	
1.262	0.318	102
1.717	0.440	101
2.037	0.521	101
	XX. Kaliumchlorid (74).	
0.304	0.200	39
3.545	2.760	33
	XXI. Chlorwasserstoff (36.5).	
0.321	0.48	18.5
0.642	1.00	17.7
	XXII. Lithiumchlorid[2] (42).	
0.7864	0.50	41
1.3487	0.88	40
	XXIII. Cadmiumchlorid[3] (183).	
0.430	0.071	158

Lösungsmittel $Na_2CrO_4 . 10 H_2O$ $K = 38.5$.[4]

g auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung in °	Molekular-gewicht
	XXIV. Harnstoff (60).	
0.670	0.434	59
1.340	0.841	61
2.017	1.192	65
	XXV. Glykol (62).	
0.7360	0.434	65
1.9577	1.078	70
6.7100	3.640	71
	XXVI. Glycerin (92).	
1.672	0.720	90
4.541	1.891	93
10.736	4.370	95
	XXVII. Natriumchlorid (58).	
1.006	0.622	62

---

[1] Hergestellt aus reinem $LiCO_3$ und HBr.

[2] Hergestellt aus reinem $LiCO_3$ und HCl.

[3] KAHLBAUMS Präparat, nicht weiter gereinigt. Stärkere Lösungen konnten it hergestellt werden.

[4] Bei diesen Versuchen wurden wir von Herrn J. S. MILLS unterstützt.

Das Molekulargewicht von Wasser.

Bei allen drei Lösungsmitteln gab Wasser nach der gewöhnlichen Methode merkwürdige Resultate, obwohl die Analyse in jedem Falle zeigte, daſs bei der ausgeschiedenen festen Phase keine Anomalie vorlag.

Nach dem Verfahren von RICHARDS[1] wurden mit $CaCl_2.6H_2O$ die folgenden Werte erhalten:

XXVIII. Wasser (18).

g auf 100 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts-erniedrigung in °	Molekular-gewicht
3.80	0.82	24
4.40	0.82	17
8.00	2.32	21

Höhere Konzentrationen als diese, verursachten Steigen des Gefrierpunktes, obwohl das zugesetzte Wasser eine Temperatur von 10° unter dem des Systemes hatte.

Wirkung der Impfung von geschmolzenem $CaCl_2.6H_2O$ mit einem Krystall von $CaCl_2.2H_2O$.

Wenn das überkühlte geschmolzene $CaCl_2.6H_2O$ mit einem Krystall von $CaCl_2.2H_2O$ anstatt mit Hexahydrat geimpft wird, scheidet sich feste Substanz erst bei niedrigerer Temperatur, nämlich bei 26.80° statt bei 29.48° aus. Wird zu diesem System ein Krystall von Hexahydrat hinzugefügt, so steigt die Temperatur sogleich auf 29.48°. Dies deutet im Gegensatz zu dem Schluſs von ROOZEBOOM[2] darauf hin, daſs $CaCl_2.2H_2O$ in fester Form in Gegenwart von Flüssigkeit unter 60° C existieren kann; denn die Analyse des festen Stoffes bei 26.80° zeigte diese Zusammensetzung.[3]

Diskussion der Resultate.

Aus den angegebenen Resultaten folgt, daſs geschmolzene krystallwasserhaltige Salze, die als Lösungsmittel für die Gefrier-

[1] *Journ. Am. Chem. Soc.* 25 (1903), 291. Die Methode besteht darin, daſs man ein Gemisch von festem $CaCl_2.6H_2O$ in Gegenwart seiner reinen flüssigen Phase anwendet und die Depression des Gleichgewichtspunktes nach Zusatz verschiedener Wassermengen bestimmt; nach jeder Ablesung wird analysiert.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* 4 (1889), 31.

[3] Dieser Punkt wird noch weiter untersucht werden.

punktsmethode verwendet werden, sich dem Wasser sehr ähnlich verhalten, nur mit der Abweichung, dafs sie die Ionisation der gelösten Salze, falls diese mit ihnen ein gemeinsames Ion haben, zurückdrängen oder ganz aufheben.

Gerade wie in wässerigen Lösungen finden wir auch hier in manchen Fällen eine scheinbare Zunahme des Molekulargewichtes mit der Konzentration; so führen hier die Alkohole und Essigsäure in geschmolzenem $CaCl_2.6H_2O$ und $LiNO_3.3H_2O$ zu Werten, die nach der gewöhnlichen Rechnungsweise entschieden nicht normal sind, und deren Anormalität mit steigender Konzentration zunimmt. Bevor man versucht, aus diesen Resultaten Schlüsse zu ziehen, wird es notwendig sein, festzustellen, ob es sich um wirkliche Anormalitäten oder nur um scheinbare handelt, die auf die häufig vorkommende irrtümliche Anwendung des Gefrierpunktsgesetzes auf höhere Konzentrationen zurückzuführen sind.

Bei der gewöhnlichen Ableitung des Gesetzes über die Gefrierpunktserniedrigung wird die Annahme gemacht, dafs entweder die Verdünnungswärme gleich Null ist, oder, dafs die Lösung so verdünnt sei, dafs Zusatz oder Entfernung des Lösungsmittels nicht von merklicher Wärmetönung begleitet ist. Wenn daher diese Bedingungen nicht erfüllt sind, so ist es sicherlich nicht richtig, die Ergebnisse für anormal zu halten und es ist ganz unzulässig diese angenommene Anomalie dadurch zu erklären, dafs man Änderungen im System selbst annimmt.

Bancroft hat auf thermodynamischem Wege gezeigt, dafs der osmotische Druck einer Lösung stark mit der Gröfse und dem Vorzeichen der Verdünnungswärme wechselt, d. h. wenn bei der Auflösung Wärme entwickelt wird, so können wir erwarten einen abnorm hohen osmotischen Druck zu finden und umgekehrt. Unter dieser Annahme kann auch thermodynamisch gezeigt werden, dafs die Gefrierpunktserniedrigungen von Lösungen, bei deren Bildung und Verdünnung Wärme absorbiert wird, durchweg kleiner sind als die nach der gewöhnlichen Formel berechneten; mit anderen Worten, für die Bestimmung der Molekulargewichte müfsten die beobachteten Erniedrigungen mit einem kleineren Wert von K verglichen werden als mit dem gewöhnlichen unkorrigierten. Hierdurch würden die berechneten Molekulargewichte kleiner werden als die mit der gewöhnlichen Formel, d. h. mit dem höheren Werte von K berechneten. Da die Verdünnungswärme um so gröfser ist, je gröfser die Konzentration der Lösung, so mufs die an dem berechneten Molekular-

gewicht anzubringende Korrektur um so gröfser sein, je konzentrierter die Lösung ist.

Da Lösungen von Essigsäure und Alkohol in geschmolzenem $CaCl_2.6H_2O$ und in geschmolzenem $LiNO_3.3H_2O$ bei der Verdünnung viel Wärme absorbieren, so liegt die Vermutung nahe, dafs hierin die Erklärung für die zunehmenden Molekulargewichte, wie sie oben gefunden wurden, liegt, denn es ist leicht einzusehen, dafs eine solche Korrektion für diese Substanzen zu Molekulargewichten führen würde, die von der Verdünnung unabhängig sind, wie dies offenbar der Fall ist bei den auf dem Verteilungskoeffizienten basierten Bestimmungen von Morgan und Benson. Da zurzeit die erforderlichen Daten für die quantitative Prüfung einer solchen Formel nicht vorhanden sind, so schlagen wir diese Theorie als eine versuchsweise Erklärung für die hier und sonst gefundenen Abweichungen vor, und verschieben die Ableitung und quantitative Prüfung der Formel auf später.

Zusammenfassung.

1. Geschmolzene krystallwasserhaltige Salze können als Lösungsmittel für die Gefrierpunktsmethode verwendet werden; die Bestimmungen führen dabei zu Molekulargewichten, die denen in Wasser ähnlich sind, nur dafs die Dissoziation der gelösten Substanz, wenn sie mit dem Lösungsmittel ein gleiches Ion hat, vermindert oder ganz aufgehoben wird.

2. Die Gefrierpunktskonstanten für $CaCl_2.6H_2O$, $LiNO_3.3H_2O$, und $Na_2CrO_4.10H_2O$ sind 45.0 (Schmelzpunkt = 29.48°), 26.0; (S. P. = 29.88°) und 38.5 (S. P. = 19.92°).

3. Die latente Schmelzwärme von $LiNO_3.3H_2O$ berechnet sich aus den experimentell bestimmten Gefrierpunktskonstanten nach der Formel $K = \frac{0.02\,T^2}{w}$ zu 70.6 Grammkalorien für 1 g beim Gefrierpunkt 29.88°.

4. Essigsäure und Alkohole zeigen sowohl in $CaCl_2.6H_2O$ wie in $LiNO_3.3H_2O$ ein mit der Konzentration zunehmendes Molekulargewicht. Vermutlich ist dies auf die beim Verdünnen der Lösungen auftretende Wärmeabsorption zurückzuführen.

Havemeyer Laboratories of Columbia University. Laboratory of Physical Chemistry, Juni 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juni 1907.

Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen V.[1]

Von

W. Herz und G. Anders.

Zur genaueren Kenntnis der gesättigten Lösungen ist das Studium möglichst zahlreicher Eigenschaften erforderlich. Wir haben daher aufser den in den früheren Arbeiten bereits angegebenen Werten der Sättigungsmenge, der Dichte und der inneren Reibung bei der folgenden Löslichkeitsuntersuchung noch die elektrischen Leitfähigkeiten gemessen. Die Leitfähigkeitsbestimmung erfolgte in einem U-förmig gebogenen Gefäfse mit verschiebbaren platinierten Elektroden. Das Gefäfs befand sich zusammen mit dem Apparat zur Bestimmung der inneren Reibung in einem kleinen Glasthermostaten, der durch eine mittels kleiner Flamme getriebene Windmühle gerührt wurde. Die Temperatur war innerhalb $\pm 0.05^0$ konstant.

In jüngster Zeit sind Leitfähigkeiten und innere Reibungen verdünnter Lösungen aus Lösungsmittelgemengen von Jones und seinen Mitarbeitern[2] mehrfach studiert worden. Aus ihren Versuchen ergab sich, dafs sowohl bei den reinen Lösungsmitteln als auch bei ihren verdünnten Salzlösungen die Kurven der Leitfähigkeiten und der Fluiditäten analog verlaufen. Auch nach unseren Zahlen, soweit sie darüber eine Aussage gestatten, besteht eine nahe Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der inneren Reibung.

Löslichkeiten der Kalihaloidsalze in Methylalkoholwassergemengen.

Alle Angaben beziehen sich auf 25^0.

Der benutzte Methylalkohol wurde ebenso gereinigt, wie wir in unserer letzten Arbeit angegeben haben. Zur Aufbewahrung des

[1] Die ersten vier Mitteilungen befinden sich in *Z. anorg. Chem.* **41**, 315; **45**, 262; **46**, 193; **52**, 164.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **56**, 129; **57**, 193. 257.

Methylalkohols diente eine ähnliche Flasche, wie sie VÖLLMER[1] und COHEN[2] bereits zum Schutz stark hygroskopischer Flüssigkeiten benutzt haben. Trotz aller Vorsicht nahm die Dichte des Methylalkohols bei mehrwöchentlichem Stehen durch Wasseraufnahme von 0.7882 bis 0.7900 zu. Zur Herstellung der rein alkoholischen Lösungen wurde stets frischdestillierter Alkohol verwendet. — Die Alkalisalze waren die reinsten KAHLBAUMschen Präparate, die teilweise in Wasser oder Alkohol umkrystallisiert, teilweise nur getrocknet wurden, da sie sich bei der qualitativen Prüfung als rein erwiesen.

Die genaue Bestimmung der Löslichkeit machte nicht unerhebliche Schwierigkeiten, da die Lösungen zum Teil sehr stark konzentriert und zum Teil sehr hygroskopisch sind. Pipetten konnten zur Abmessung des Volumens nicht verwendet werden, da die Temperaturdifferenz beim Einsaugen und ein wenn auch nur geringes Aufsaugen über die Marke im Pipettenhalse bereits erhebliche Fehler veranlassen. Aus diesem Grunde wurde der zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes benutzte Inhalt eines 5 oder 10 ccm-Pyknometers herausgeblasen und nach dem Ausspülen mit Wasser analysiert. Die Analyse erfolgte durch Verdampfen. Als Gefäſse erwiesen sich dabei Glaswannen mit senkrecht aufsteigenden Wänden zweckmäſsig, während bei anderen Schalen usw. die auskrystallisierenden Massen leicht über die Ränder kriechen, eine Erscheinung, die sich bei dem Chlorid am wenigsten, bei dem Jodid am stärksten zeigt. Zuerst wurden die Lösungen im Trockenschrank bei Temperaturen bis 100° verdunstet und dann bei etwa 150° konstant gemacht. Diese Methode ist der Bestimmung durch Titration der Halogenionen vorzuziehen, da bei den groſsen Mengen gelöster Salze die verbrauchten Silbermengen sehr groſs sein würden, oder bei entsprechender Verdünnung durch dieses Verdünnen und Neuabmessen unnötige Fehlerquellen entstehen.

Die Lösungsmittelgemenge wurden wieder durch Abwägen hergestellt. In der folgenden Tabelle stehen unter N die Nummer jedes Lösungsmittelgemenges, unter P die Gewichtsprozente Alkohol im Lösungsmittelgemenge, unter $W:A$ das Molekelverhältnis Wasser zu Alkohol, unter S die Dichte $d_{25/4}$ und unter η die relativen Reibungen:

---

[1] Dissertation, Halle 1892.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **25**, 1.

N	P	$W:A$	S	η
1	0	—	0.9971	1.00
3	10.6	15 : 1	0.9791	1.29
5	30.8	4 : 1	0.9481	1.72
6	37.2	3 : 1	0.9369	1.77
7	47.1	2 : 1	0.9180	1.73
8	64.0	1 : 1	0.8820	1.47
9	78.1	1 : 2	0.8489	1.18
10	98.9	1 : 5	0.8167	0.902
12	100	—	0.7882	0.633

In den folgenden Tabellen sind die Eigenschaften der Kaliumhaloidsalzlösungen in Methylalkoholwassergemengen dargestellt. In der ersten Reihe steht unter N die Nummer des verwendeten Lösungsmittelgemenges, unter S die Dichte $d_{25/4}$ der gesättigten Lösung, unter η ihre relative, innere Reibung, unter $\varkappa$ die elektrische Leitfähigkeit, unter λ die molekulare Leitfähigkeit, unter L die Millimol gelösten Salzes in 100 ccm-Lösung, unter l die additive Löslichkeit (berechnet aus der in reinem Wasser und reinem Alkohol; siehe unsere letzte Abhandlung), unter $L-l$ die Löslichkeitsdifferenz und unter $\frac{l-L}{l}$ die relative Löslichkeitserniedrigung.

Kaliumchlorid.

N	S	η	$\varkappa \cdot 10^4$	λ	L	l	$L-l$	$\frac{l-L}{l}$
1	1.1782	1.097	3837	92.0	417.4	—	—	—
3	1.125	1.32	2515	76.6	329	379	−50	0.13
5	1.033	1.71	1049	57.2	183	301	−118	0.39
7	0.9679	1.76	498	48.7	102	230	−128	0.56
8	0.9064	1.54	200	46.4	46.1	155	−109	0.70
9	0.8607	1.23	102	49.8	20.6	94.1	−73.5	0.78
10	0.8242	0.929	54.5	55.2	9.9	45.1	−35.2	0.78
12	0.7937	0.677	36.8	64.5	5.7	—	—	—

Kaliumbromid.

N	S	η	$\varkappa \cdot 10^4$	λ	L	l	$L-l$	$\frac{l-L}{l}$
1	1.3797	1.062	4297	91.3	471	—	—	—
3	1.300	1.25	2650 [1]	68.1 [1]	389	431	−42	0.098
5	1.159	1.60	1500	59.6	252	347	−95	0.27
7	1.058	1.71	821	50.7	162	271	−109	0.40
8	0.9801	1.58	410	46.8	87	191	−104	0.54
9	0.8906	1.26	213	48.0	44	117	−73	0.62
10	0.8411	0.959	120	52.1	23	60	−37	0.62
12	0 8047	0.697	82.5	57.9	14.2	—	—	—

[1] Dieser Wert mufste aushilfsweise in einem anderen Elektrodengefäfs bestimmt werden und ist wohl nicht ganz zuverlässig.

Kaliumjodid.

N	S	η	$\varkappa \cdot 10^4$	λ	L	l	$L-l$	$\frac{L-l}{l}$
1	1.7213	1.193	4812	77.6	620	—	—	—
3	1.684	1.32	3875	69.8	555	578	−23	0.04
5	1.460	1.54	2476	57.5	431	486	−55	0.11
7	1.325	1.64	1700	50.8	335	402	−67	0.17
8	1.185	1.60	1125	46.2	243	304	−61	0.20
9	1.066	1.40	760[1]	44.9[1]	169	218	−49	0.22
10	0.9700	1.14	505	44.6	113	144	−31	0.22
12	0.9018	0.872	368	46.1	80	—	—	—

Nach der Betrachtung dieser Zahlen möchten wir auf folgende Beziehungen besonders aufmerksam machen:

Bei den drei untersuchten Kaliumsalzen ist stets die gefundene Löslichkeit kleiner als die nach der Menge der im Lösungsmittelgemisch vorhandenen Quantitäten Wasser und Alkohol berechnete. Diese Differenzen zwischen berechneten und gefundenen Löslichkeiten zeigen ein Maximum, das mit dem Maximum der inneren Reibung zusammenfällt, eine Beziehung, die wir bereits in unserer letzten Arbeit auch bei einigen Quecksilbersalzlösungen gefunden, aber nicht als allgemein zutreffend erkannt hatten.

Bei der Berechnung der relativen Löslichkeitserniedrigung $\frac{L-l}{l}$ zeigt sich dagegen, dafs dieser Quotient stets anwächst und in allen Fällen schliefslich konstant wird. Dieses Schlufsergebnis war so überraschend, dafs wir sofort die analoge Beziehung bei den von uns früher untersuchten Quecksilbersalzen ausrechneten; wir fanden aber, dafs dieses einfache Resultat dann nicht mehr zutreffend ist.

Die inneren Reibungen und die molekularen Leitfähigkeiten zeigen einen umgekehrten Gang. Die ersteren zeigen ein Maximum, die letzteren ein Minimum. Die Maximum- und Minimumpunkte fallen nicht zusammen, was aber auch gar nicht verwunderlich ist, da bei den gesättigten Lösungen infolge der verschiedenen Konzentrationen sich aufser dem Einflufs des Lösungsmittels noch die Wirkung der wechselnden Substanzmengen geltend macht. Da das Kaliumjodid das in Methylalkohol löslichste der drei untersuchten Salze ist, so verschiebt sich das Minimum der molekularen Leitfähigkeit bei diesem Salze am meisten nach den gröfseren Alkoholgehalten.

[1] Merkwürdigerweise nahm bei der Messung dieser Lösung die Leitfähigkeit dauernd zu; der Grund ist unbekannt.

Die innere Reibung der wässerigen Kaliumhaloidsalzlösungen ist bereits mehrfach studiert worden.[1] Durch einen geringen Zusatz von Kaliumsalz zu Wasser wird nach diesen Untersuchungen die innere Reibung vermindert, und zwar läfst sich ihr Sinken mit steigendem Salzgehalt bis zu 1 resp. 2 normalen Lösungen verfolgen. Die gesättigten Lösungen (4 resp. 6 normal) zeigen dagegen nach unseren Versuchen eine höhere innere Reibung als Wasser. Die Kurve der inneren Reibung dieser Salzlösungen mufs also bei einer zwischen 2 und 4 (resp. 6) normal liegenden Konzentration ein Minimum aufweisen und bei einer anderen höheren Konzentration den Wert für Wasser passieren.

Die Löslichkeit der Kaliumhaloidsalze in reinem Wasser und zum Teil auch in absolutem Methylalkohol bei 25° ist bereits früher mehrmals bestimmt worden. Die Übereinstimmung unserer Werte mit denen anderer Autoren ist befriedigend.[2]

Zum Schlufs haben wir noch versucht, aus einigen früheren Löslichkeitsversuchen in Lösungsmittelgemengen die gefundenen und die nach dem Gehalt der Lösungsmittelgemenge von uns neu berechneten additiven Löslichkeiten in derselben übersichtlichen Weise zusammenzustellen, wie wir es in dieser und unserer letzten Arbeit bei unseren Versuchen getan haben.[3] Leider sind nur in wenigen der veröffentlichten Fälle alle zur Berechnung nötigen Daten gegeben: es handelt sich besonders um einige Angaben von Scheibler[4] und Bodländer[5] über Löslichkeiten in Äthylalkoholwassergemengen und von Herz und Knoch[6] über Löslichkeiten in Glycerinwassergemischen. In den folgenden Tabellen bedeuten W die Mole Wasser und A resp. G die Mole Alkohol resp. Glycerin in 100 ccm ge-

[1] Arrhenius, *Zeitschr. phys. Chem.* 1, 285. — Reyher, *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 747. — Wagner, *Zeitschr. phys. Chem.* 5, 31. — Abegg, *Zeitschr. phys. Chem.* 11, 251 usw.

[2] Mac Intosh, *J. Phys. Chem.* 7, 350. — Herz und Knoch, *Z. anorg. Chem.* 41, 315; 45, 262; 46, 193. — Lobry de Bruyn, *Zeitschr. phys. Chem.* 10, 782. Die Angaben von A. Hamburger, *Z. anorg. Chem.* 50, 403, über die Löslichkeit von Kaliumjodid in Wasser beruht nach gütiger brieflicher Mitteilung der Verf. auf einem Druckfehler; der richtige Wert stimmt mit unserer Zahl völlig überein.

[3] Siehe auch Dukelski, *Z. anorg. Chem.* 53, 327.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 5, 343.

[5] *Zeitschr. phys. Chem.* 7, 308.

[6] l. c.

sättigter Lösung, L die gefundene Löslichkeit (Millimol in 100 ccm) und l die wie früher berechnete additive Löslichkeit.

Zucker in Äthylalkoholwassergemengen bei 14° (Scheibler).

A	W	L	l	$L-l$	$\frac{l-L}{l}$
—	2.50	256	—	—	—
0.08	2.49	238	254	−16	0.06
0.19	2.43	218	248	−30	0.12
0.30	2.32	198	237	−39	0.16
0.44	2.24	170	229	−59	0.26
0.61	2.11	138	216	−78	0.36
0.82	1.91	99	195	−96	0.49
1.07	**1.64**	55	168	**−113**	0.67
1.33	1.22	19	124	−105	0.85
1.54	0.71	2.6	73	−70	0.96
1.68	0.18	1.1	18.6	−17.5	0.97

Bei der Ausrechnung ist die Löslichkeit des Zuckers in absolutem Alkohol gleich Null gesetzt. Die Löslichkeitsdifferenzen sind sämtlich negativ, d. h. die gefundenen Löslichkeiten sind kleiner als die berechneten und zeigen ein Maximum bei dem Molverhältnis Alkohol : Wasser gleich 2 : 3.

Kaliumchlorid in Äthylalkoholwassergemengen bei 14.5° (Bodländer).

A	W	L	l	$L-l$	$\frac{l-L}{l}$
—	4.9	390	—	—	—
0.06	4.8	360	380	−20	0.05
0.11	4.7	331	372	−41	0.11
0.23	4.4	276	353	−77	0.22
0.34	4.2	232	334	−102	0.31
0.45	3.9	192	313	−121	0.39
0.53	3.7	178	298	−120	0.40
0.88	**2.8**	85	223	**−138**	0.62
1.06	2.3	51	180	−129	0.72
1.49	0.86	4	69	−65	0.94

Natriumchlorid in Äthylalkoholwassergemengen bei 13° (Bodländer).

A	W	L	l	$L-l$	$\frac{l-L}{l}$
—	4.9	609	—	—	—
0.26	4.4	398	478	−80	0.16
0.35	4.2	356	455	−99	0.22
0.42	4.0	322	435	−113	0.26
0.54	3.7	277	401	−124	0.31
0.68	3.2	216	353	−137	0.39
0.88	**2.7**	156	300	**−144**	0.48
1.07	2.1	101	235	−134	0.57
1.26	1.6	59	179	−120	0.67
1.39	1.2	26	132	−106	0.80
1.57	0.6	8.5	68.5	−60	0.88

In beiden Fällen ist die Löslichkeit des Salzes in absolutem Alkohol gleich Null gesetzt. Die gefundenen Löslichkeiten sind stets kleiner als die berechneten, und die Differenzen zeigen ein Maximum bei dem Molverhältnis Alkohol : Wasser gleich 1 : 3. Die Werte $\frac{l-L}{l}$ weisen in allen drei Fällen einen steigenden Gang auf.

Kaliumchlorid in Glycerinwassergemengen bei 25° (Herz und Knoch).

G	W	L	l	$L-l$	$\frac{l-L}{l}$
—	4.8	424	—	—	—
0.13	4.3	383	394	−11	0.03
0.27	3.9	339	365	−26	0.07
0.50	3.1	271	313	−42	0.13
0.61	**2.6**	238	286	**−48**	**0.17**
1.0	1.0	149	180	−31	**0.17**
1.3	—	111	—	—	—

Kaliumbromid in Glycerinwassergemengen bei 25° (Herz und Knoch).

G	W	L	l	$L-l$	$\frac{l-L}{l}$
—	4.5	481	—	—	—
0.12	4.1	444	452	−8	0.02
0.25	3.6	404	425	−21	0.05
0.47	2.9	340	376	−36	0.09
0.58	**2.5**	310	349	**−39**	**0.11**
1.0	0.99	219	243	−24	**0.10**
1.2	—	173	—	—	—

Natriumchlorid in Glycerinwassergemengen bei 25° (Herz und Knoch).

G	W	L	l	$L-l$	$\frac{l-L}{l}$
—	4.9	546	—	—	—
0.12	4.4	501	509	−8	0.02
0.27	3.9	448	472	−24	0.05
0.50	3.1	370	408	−38	0.09
0.62	**2.7**	334	376	**−42**	**0.11**
1.04	1.0	221	248	−27	**0.11**
1.30	—	167	—	—	—

Ammoniumchlorid in Glycerinwassergemengen bei 25° (Herz und Knoch).

G	W	L	l	$L-l$	$\frac{l-L}{l}$
—	4.3	585	—	—	—
0.12	3.9	545	554	−9	0.02
0.24	3.5	503	521	−18	0.04
0.45	2.8	434	464	−30	0.06
0.56	**2.4**	403	433	**−30**	**0.07**
0.97	0.96	291	311	−20	**0.06**
1.24	—	228	—	—	—

Bei den vier Salzen sind die gefundenen Löslichkeiten wieder kleiner als die berechneten. Das Maximum der Differenzen liegt

in diesen Fällen bei einem Molverhältnis Glycerin : Wasser gleich etwa 1 : 4. Die relativen Löslichkeitsdifferenzen $\frac{l-L}{l}$ haben die Tendenz konstant zu werden, wie es auch bei den Kaliumhaloidsalzen in Methylalkoholwassergemengen war.

Jod in Glycerinwassergemengen bei 25° (Herz und Knoch).

G	W	L	l	$L-l$	$\frac{l-L}{l}$
—	5.5	0.24	—	—	—
0.08	5.3	0.27	0.79	−0.52	0.66
0.23	4.6	0.38	1.84	−1.46	0.79
0.37	4.1	0.49	2.78	−2.29	0 82
0.49	3.6	0.69	3.61	−2.92	0.81
0.59	3.2	1.07	4.37	−3.3	0.70
0.88	2.0	2.19	6.33	−4.14	0.65
1.4	—	9.7	—	—	—

Auch beim Jod sind wieder die berechneten Löslichkeiten gröſser als die gefundenen. Dagegen zeigen hier — soweit die Versuche gehen — die Löslichkeitsdifferenzen kein Maximum, sondern einen steigenden Gang, während die relativen Löslichkeitsdifferenzen ein Maximum haben.

Bernsteinsäure in Glycerinwassergemengen bei 25° (Herz und Knoch).

G	W	L	l	$L-l$	$\frac{L-l}{l}$
—	5.2	66.7	—	—	—
0.08	5.0	64	63.5	+0.5	0.01
0.22	4.4	59	57	+2	0.04
0.35	3.9	55	51	+4	0.09
0.47	3.4	53	45	+8	0.17
0.57	3.1	50	41	+9	0.23
0.85	1.9	44	27	+17	0.64
1.3	—	37	—	—	—

Hier sind alle berechneten Löslichkeiten kleiner als die gefundenen im Gegensatz zu fast allen anderen von uns angegebenen Beispielen. Nur beim Quecksilberchlorid in Methylalkoholwassergemengen und beim Quecksilbercyanid in Äthylalkoholwassergemengen (siehe unsere letzte Arbeit) waren auch in einer Minderzahl der untersuchten Löslichkeiten positive Löslichkeitsdifferenzen vorhanden. Es liegt nahe, das eigenartige Verhalten der Bernsteinsäure in Glyceringemengen auf eine besondere chemische Wirkung zwischen der Säure und dem alkoholischen Lösungsmittel zurückzuführen.[1]

[1] Ausführliche Angaben werden in der demnächst erscheinenden Dissertation von G. Anders veröffentlicht.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, 18. Juli 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1907.

Dissoziation des Schwefelwasserstoffs.

Von

G. PREUNER.

Mit 8 Figuren im Text.

Das Gleichgewicht: $2H_2 + S_2 \rightleftarrows 2H_2S$ bietet insofern besonderes Interesse, als aus seiner Bestimmung sich gleichzeitig die Wärmetönung für den Übergang von festem Schwefel in gasförmige Moleküle S_2 ergibt. Diese Wärmetönung ist aber wichtig für die auf thermochemische Werte gegründete Berechnung aller derjenigen Gleichgewichte, in denen gasförmiger Schwefel (bei Temperaturen über 800° oder niederem Partialdruck) eine Rolle spielt; denn die Wärmetönungen, die für Reaktionen mit Schwefel bekannt sind, beziehen sich auf festen Schwefel.

Die Untersuchung des genannten Gleichgewichts wurde auf Anregung von Herrn Prof. NERNST ausgeführt und zwar nach der Methode von L. LOEWENSTEIN[1]. Diese Methode bot anderen gegenüber den Vorteil, dafs die Analyse gewissermafsen im Erhitzungsraum selber vorgenommen wurde, und so eine rasche Wiedervereinigung der Zerfallsprodukte, die bei höherer Temperatur beim H_2S anzunehmen war, nicht störend wirken konnte. Vergleiche LOEWENSTEIN l. c., auch bei den nächsten Ausführungen sei auf die erwähnte Arbeit verwiesen.

Prinzip.

Durch ein elektrisch hoch erhitztes Porzellanrohr wurde Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet. In dem Rohr befand sich eine Platinbirne, welche mit Wasserstoff von beliebigem Druck π gefüllt und mit einem Manometer in Verbindung gebracht werden konnte.

Der Schwefelwasserstoff zerfällt im Erhitzungsrohr entsprechend

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1906), 715.

der daselbst herrschenden Temperatur zum Teil in Wasserstoff und S_2-Gas mit den Drucken p und $^1/_2\,p$. — Die Temperatur lag stets über 800°, so dafs, zumal bei dem geringen Partialdruck des Schwefeldampfes im Gasgemisch, keine gröfseren Schwefelmoleküle als S_2 berücksichtigt zu werden brauchten. — Die glühende Platinbirne ist für Wasserstoff durchlässig. Zwischen dem Wasserstoff innerhalb und aufserhalb der Birne findet infolge des Druckgefälles $\pi - p$ ein Ausgleich statt, wobei p dadurch, dafs fortwährend neue Schwefelwasserstoffmengen durch das Erhitzungsrohr strömen und hier nach den Gleichgewichtsbedingungen zerfallen, konstant bleibt. Schliefslich mufs der Innendruck π, der am Manometer abgelesen wird, gleich p werden. Ist also π bei Beginn des Versuches gröfser als p, so findet mit der Zeit ein Sinken des Manometerdruckes statt; ist π bei Beginn des Versuches kleiner als p, so steigt der Manometerdruck. Die Druckzunahme, resp. die Druckabnahme, wird allmählich langsamer, je mehr das Gefälle $\pi - p$ sich dem Nullwert nähert. Trägt man π als Ordinate, die Zeitdauer des Versuches als Abszisse auf, so erhält man bei einer Temperatur zwei Kurven, die sich asymptotisch, die eine von oben, die andere von unten kommend, einem Mittelwert nähern, der dem Gleichgewichtsdruck p des Wasserstoffs entspricht. Der Druck des S_2-Gases ist dann gleich $^1/_2\,p$ zu setzen, der Gesamtdruck des S_2, H_2, H_2S-Gemisches ist gleich dem herrschenden Atmosphärendruck. Damit ist das Gleichgewicht bekannt.

Versuchsanordnung und Ausführung.

Als Ofen diente ein Platinrohr, durch das Wechselstrom, der auf hohe Intensität transformiert war, hindurchgeleitet wurde. In diesem Platinofen (*O*, Fig. 1) steckte ein 39 cm langes, nur äufserlich glasiertes Rohr (*R*, Fig. 1) aus schwer schmelzbarem Porzellan[1] mit 20 mm lichter Weite. Dieses Rohr hielt Temperaturen bis 1200° noch aus, ohne undicht zu werden.

Die aus dem Ofen ragenden Enden wurden durch fliefsendes Wasser gekühlt. Das eine Ende schlofs ein Gummistopfen, durch den das Zuleitungsrohr zu einem Schwefelwasserstoff- (resp. Wasserstoff-) Apparat führte, und ein Thermoelement (Pt, PtRh), das zur Temperaturmessung diente. Das Thermoelement war durch ein enges, geschlossenes Porzellanrohr vor dem Angriff durch erhitzten

[1] Von der Königl. Porzellanmanufaktur, Berlin.

H_2S geschützt und wurde mit Hilfe des Goldschmelzpunktes geeicht. Bei dieser Temperatur, 1064°, war die Spannung des Elementes 9.92 Millivolt. Holborn und Day geben in ihrer Tabelle[1] für den Goldschmelzpunkt 10.21 Millivolt an. Mit Hilfe dieser Tabelle und der angegebenen Messung wurden die Temperaturen aus den betreffenden Spannungen des Thermoelementes ermittelt. Die andere Seite des Erhitzungsrohres war durch Gummischlauch mit einer kleinen Glasglocke (*a*, Fig. 1) verbunden. Von den beiden Ansatzröhren *b* und *c* der Glasglocke diente *b* zum Fortleiten des Schwefelwasserstoffes in einen Abzug, durch *c* ging der Stiel der Platinbirne. Die Birne war 3 cm lang, ihr äufserer Durchmesser betrug 1.2 cm. Das Ansatzrohr der Birne bestand aus zwei Teilen von 0.4 cm Weite, 9 cm Länge und 0.15 cm Weite, 8 cm Länge. Auf den im Ofen befindlichen Teil des Ansatzrohres war ein dünnes Porzellanrohr mit Porzellanerde und Wasserglas gekittet. Durch diese Vorsichtsmafsregel wurde eine Diffusion des Wasserstoffes durch diesen Teil der Birne, der sich schon an kühlerer Stelle des Ofens befand, verhindert. Der Stiel der Birne war in ein dünnes Glasrohr eingeschmolzen. An letzteres schlofs sich bei *d* ein kleines Gefäfs, das mit festem KOH und P_2O_5 gefüllt war, an dieses Gefäfs ein 40 cm hohes U-förmiges Quecksilbermanometer. Ein Dreiweghahn am Manometer führte zu einem Wasserstoffapparat und zu einer Saugpumpe, so dafs die Birne und der mit ihr verbundene kleine Raum (P_2O_5-Gefäfs und Manometer) mit Wasserstoff von verschiedenen Drucken gefüllt werden konnte. Der benutzte Schwefelwasser-

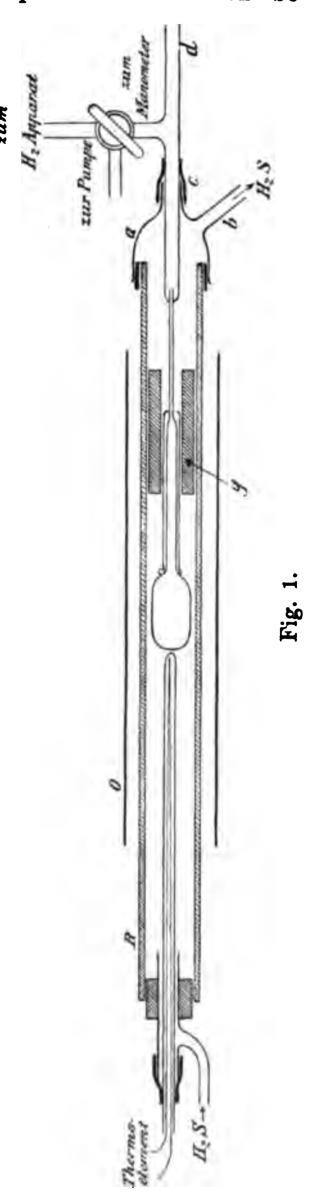


Fig. 1.

[1] *Drudes Ann.* 2 (1900), 526.

stoff mufste vor allem von Wasserstoff frei sein; er wurde aus Calciumsulfid und Salzsäure im KIPPschen Apparat hergestellt (Schwefelcalcium in Würfeln nach OTTO, bezogen von MERCK.) Das Gas passierte einige Waschapparate und wurde mit P_2O_5 getrocknet, ehe es in das Porzellanrohr eintrat.

Nachdem die Temperatur konstant geworden war, wurde durch Variation des Wasserstoffdruckes π, welcher bei Beginn eines Versuches in der Platinbirne willkürlich hergestellt werden konnte, zunächst ermittelt, bei welchen Anfangswerten von π noch ein deutliches Fallen, resp. deutliches Steigen des Manometers nach einiger Zeit beobachtet werden konnte. Meistens liefsen sich diese beiden π-Werte bei fallendem und steigendem Manometerdruck, zwischen denen der Gleichgewichtsdruck p liegen mufste, auf etwa 1 cm nähern. Nachdem so p angenähert ermittelt war, wurden für jede Temperatur zwei Kurven, eine mit zunehmendem, eine mit abnehmendem Druck hergestellt. Als Anfangswerte von π wurden zwei Werte gewählt, die einige cm oberhalb und unterhalb von dem angenäherten Werte p, etwa gleichweit von p entfernt waren. Nach je 5 Minuten wurde am Manometer der vermehrte, resp. der verminderte Druck abgelesen. Der durch den Zerfall des Schwefelwasserstoffes aufserhalb der Platinbirne entstandene gasförmige Schwefel wirkte verhältnismäfsig wenig auf das Platin ein[1]. Doch änderte sich im Verlauf eines Versuches infolge geringer Platinsulfidbildung die Diffusionsgeschwindigkeit, was sehr störend wirkte. Um das Sulfid zu beseitigen, wurde von Zeit zu Zeit das Gasgemisch im Porzellanrohr durch reinen Wasserstoff verdrängt. Mit der Zeit wurde die Birne undicht; winzige Löcher entstanden während der Beobachtungen und machten die Resultate unbrauchbar. Spuren von H_2S, die auch durch die unversehrte Birne hindurchdrangen, wurden unschädlich gemacht durch das vor das Manometer geschaltete kleine Gefäfs, das mit KOH und P_2O_5 gefüllt war.[2]

Die Strömungsgeschwindigkeit des H_2S durch das Erhitzungsrohr übte einen Einflufs auf die Resultate aus, aber nicht in dem Sinne, dafs auf eine — bei den Versuchstemperaturen auch unwahrscheinliche — unvollständige Zersetzung des Gases geschlossen werden konnte. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist so grofs, dafs auch beim raschen Durchleiten ein dem Gleichgewicht entsprechender

[1] Eine Palladiumbirne konnte nicht benutzt werden, da dieses Metall auch bei niederer Temperatur, wie ein Versuch zeigte, völlig umgewandelt wurde.

[2] Vergl. LOEWENSTEIN, l. c.

Zerfall des Schwefelwasserstoffes eintritt. Der gemessene Wasserstoffdruck stieg mit der Strömungsgeschwindigkeit. In dem kühleren Teil des Porzellanrohres bildete sich aus dem Schwefelwasserstoff, der den Erhitzungsraum passiert hatte, flüssiger Schwefel. Es ist möglich, dafs Schwefeldampf rückwärts zur Birne diffundierte und den Partialdruck des H_2 zurückdrängte; durch rasche Strömungsgeschwindigkeit des H_2S mufste dann diese Störung vermindert werden. Um die erwähnte Diffusion möglichst zu verhindern, wurde über das Ansatzrohr der Birne ein sehr dickwandiges Porzellanrohr (*g*, Fig. 1) geschoben, das den Innenraum des Erhitzungsrohres an dieser Stelle fast völlig ausfüllte.

Resultate.

Es wurden Gleichgewichtsbestimmungen ausgeführt bei: 830°, 950°, 1050°, 1140°, 1240°, das ist bei den absoluten Temperaturen

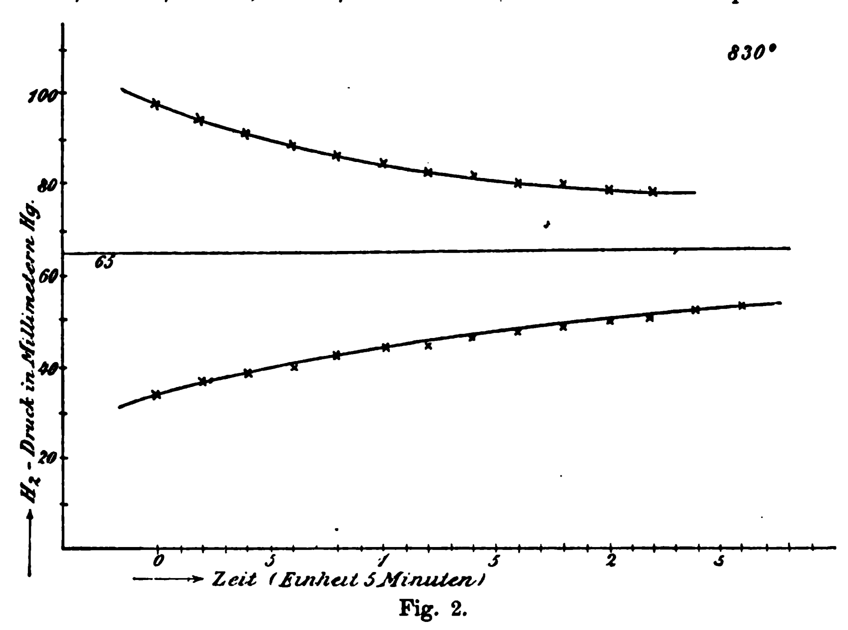


Fig. 2.

1100, 1220, 1320, 1410, 1510. Die Figuren 2 und 3 zeigen von den Kurvenpaaren, nach denen das Gleichgewicht bestimmt wurde, diejenigen für die Temperaturen von 830° und 1140°. In der Tabelle auf Seite 284 sind die Resultate zusammengestellt.

In den Kurven ist als Einheit der Zeit, die auf der Abszisse aufgetragen wurde, ein Intervall von 5 Minuten genommen; der

Druck ist in Millimetern Quecksilber angegeben. Die Gerade, der sich die Kurven asymptotisch nähern, gibt den Gleichgewichtsdruck des Wasserstoffes bei der betreffenden Temperatur an. Bei 830° waren die Versuche wegen geringer Durchlässigkeit des Platins für Wasserstoff sehr langwierig; die Kurven laufen schon in etwa 1 cm Entfernung vom Gleichgewichtsdruck nahezu horizontal. Bei den höchsten Temperaturen war die Diffusion des Wasserstoffes durch das Platin und damit die Druckeinstellung eine rasche, wie Fig. 3 zeigt. Da die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes durch das Platin unter sonst gleichen Bedingungen nur von der Differenz zwischen dem Wasserstoffdruck innerhalb und aufserhalb der Birne abhängt, müfste die Druckabnahme $-\frac{d\pi}{dt}$, für die Differenz $\pi - p$ gleich der Druckzunahme, $+\frac{d\pi}{dt}$, für die Differenz $p - \pi$ sein, wenn $\pi - p = p - \pi$ ist. Die Kurven müfsten also symmetrisch verlaufen. Es ist aber nur eine angenäherte Symmetrie vorhanden, weil sich

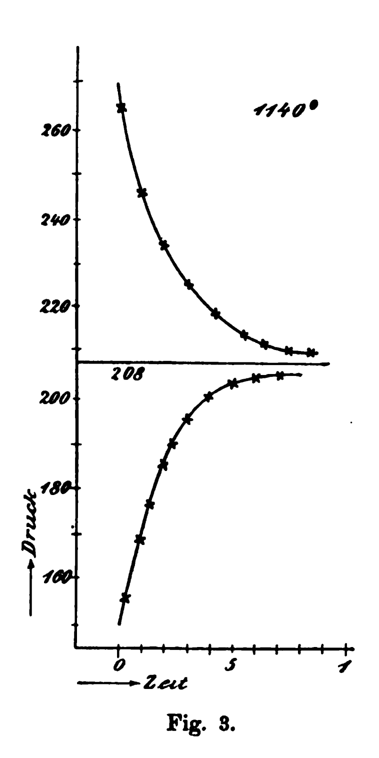


Fig. 3.

Nr.	T, absolute Temperatur	p, beobacht. Wasserstoffdruck in cm Hg	α, Dissoziationsgrad	$\mathfrak{K}$, Gleichgewichtskonstante für Drucke	K, Gleichgewichtskonstante f. Konzentr.	Q, Wärmetönung	p', Wasserstoffdruck, berechn. aus den Werten: $Q = 39400$ u. $K_{1320} = 2.9 \cdot 10^{-5}$
1	1100	6.5	0.089	$4.1 \cdot 10^{-4}$	$4.6 \cdot 10^{-6}$	41000 (1–2)	6.6
2	1220	11.5	0.164	$2.90 \cdot 10^{-3}$	$2.90 \cdot 10^{-5}$	41000 (2–3)	(11.5)
3	1320	16.5	0.244	$1.13 \cdot 10^{-2}$	$1.04 \cdot 10^{-4}$	37400 (3–4)	16.3
4	1410	20.8	0.317	$2.95 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	38100 (4–5)	20.8
5[1]	1510	25.6	0.405	$7.8 \cdot 10^{-2}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$		25.8

Mittelwert: 39400

[1] Versuch Nr. 5 ist etwas unsicher, weil die Glasur des Porzellanrohres schmolz.

die Diffussionsgeschwindigkeit infolge der erwähnten Bildung von Platinsulfid ändert.

In der vorstehenden Tabelle steht in Kolumne 2 der mit Hilfe der vorstehenden Kurven ermittelte H_2-Druck p, welcher beim Gleichgewicht für die absolute Temperatur, die Kolumne 1 angibt, vorhanden ist. Auf Grund dieses Druckes p ist der Dissoziationsgrad α in Kolumne 3 und die Gleichgewichtskonstante $\mathfrak{K}$ (für Drucke) in Kolume 4 berechnet. In Kolumne 5 ist $K = \frac{\mathfrak{K}}{RT}$, die Gleichgewichtskonstante für Konzentrationen, angegeben.

Aus den Werten der letzten Konstante für je 2 Temperaturen ergibt sich die Wärmetönung Q der Reaktion $2\,H_2 + S_2 = 2\,H_2S$ nach der bekannten Formel

$$Q = \frac{4.57 \cdot (\log K_2 - \log K_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \text{ cal.} \qquad (1)$$

Die genauere Gleichung, in der die Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur berücksichtigt wird, konnte hier nicht benutzt werden, weil die spezifische Wärme von S_2 nicht bekannt ist. In Kolumme 6 der Tabelle sind die vier Wärmetönungen Q angegeben, welche aus je zweien der 5 Gleichgewichtskonstanten nach (1) ermittelt sind. Die Werte stimmen hinreichend überein. Der mittlere Wert der Wärmetönung Q ist:

$$Q = 39400.$$

In Kolumne 7 befinden sich die p-Werte, welche sich nach dieser Wärmetönung 39400 und der Konstante K_{1320} ergeben. Ferner wurde aus diesen beiden Werten für eine Reihe von Temperaturen der Dissoziationsgrad α berechnet mit Hilfe der Gleichung (1) und der Beziehung

$$K = \frac{1}{RT} \frac{\alpha 3}{(2 + \alpha) \cdot (1 - \alpha)^2}.$$

Die Zahlen sind natürlich nur angenähert richtig, weil die Änderung der Wärmetönung nicht in Betracht gezogen werden konnte.

T	t	α	T	t	α
500	227	$0.233 \cdot 10^{-3}$	1410	1137	0.317
700	427	$0.263 \cdot 10^{-2}$	1510	1237	0.409
900	627	$0.238 \cdot 10^{-1}$	1600	1327	0.492
1100	827	$0.908 \cdot 10^{-1}$	1800	1527	0.648
1220	947	(0.164)	2000	1727	0.761
1320	1047	0.240			

Die NERNSTschen Gleichungen[1] zur Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen geben in dem vorliegenden Fall die folgende Beziehung zwischen Wärmetönung und Gleichgewichtskonstante:

$$\log \mathfrak{K} = \frac{Q'}{4.57\,T} + 1.75 \cdot \log T + 2\,c_{H_2} + c_{S_2} - 2\,c_{H_2S}. \qquad (2)$$

$\mathfrak{K}$ ist die Gleichgewichtskonstante für Drucke, für Q' wird der hier ermittelte Wert $39400 + 1.99\,T$, die Wärmetönung bei konstantem Druck, gesetzt. c_{H_2}, c_{S_2}, c_{H_2S} sind die „chemischen Konstanten“ für Wasserstoff, S_2-Gas, Schwefelwasserstoff. c_{H_2} ist nach NERNST 2.2, c_{H_2S} gleich 3, für c_{S_2} wurde auch 3 gesetzt — die Werte der chemischen Konstanten liegen alle in der Nähe dieser Zahl. Dann wird:

$$\Sigma r c = 2\,c_{H_2} + c_{S_2} - 2 c_{H_2S} = 4.4 + 3 - 6 = +\,1.4.$$

Eine genaue Übereinstimmung der Gleichung (2) mit den Versuchsresultaten ist nicht vorhanden. Es ist aber zu berücksichtigen, dafs der für Q' eingesetzte Wert nicht sehr sicher ist, und dafs wir über die spezifische Wärme des Schwefelwasserstoffes wenig wissen. Immerhin läfst sich nach der Gleichung das Dissoziationsgebiet angenähert berechnen. Es erscheint wünschenswert, die Versuchsresultate mit Hilfe einer anderen Methode zu kontrollieren.

Aus den thermochemischen Gleichungen:[2]

$$2\,\{H_2S\} = 2\,\{H_2\} + \{S_2\} - 39400 \qquad (I)$$

und

$$2\,\{H_2\} + 2\,[S] = 2\,\{H_2S\} + 5400^{3} \qquad (II)$$

erhält man durch Addition:

$$2\,[S] = \{S_2\} - 34000, \qquad (III)$$

wodurch die Wärmetönung für den Übergang von festem Schwefel in gasförmige S_2-Moleküle ermittelt ist (vergleiche die Einleitung). Diese „Verdampfungswärme“ könnte zunächst sehr hoch erscheinen. PERSON[4] gibt als Verdampfungswärme für 2[S] bei 300° nur

[1] *Göttinger Nachrichten* 1906, Heft 1.

[2] Für die gasförmigen Stoffe ist das Symbol in geschwungene, für die festen Stoffe in eckige Klammern gesetzt.

[3] LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER, [S] bezieht sich auf rhombischen Schwefel.

[4] PERSON, *Pogg. Ann.* 70, 1847. Der von PERSON angegebene Wert ist, wie aus seiner Bestimmungsmethode hervorgeht, ganz unsicher.

23200 cal an (die relativ geringe Schmelzwärme des Schwefels — 600 — wird bei der folgenden Überschlagsrechnung nicht berücksichtigt). Die grofse Differenz 34000—23200 = 10800 erklärt sich durch die Dissoziationswärme beim Übergang gasförmiger S_8-Moleküle in S_2-Moleküle. (Vergl. Gleichung IV).

Aus:	$8[S] = 4\{S_2\} - 4.\,34000$	(Gleichung III mit 4 multipliziert)
	$\{S_8\} = 8[S] + 4.\,23200$	(PERSON, l. c.)
folgt:	$\{S_8\} = 4\{S_2\} - 43200$	(IV).

Die Dissoziationswärme (Gleichung IV) bedingt also die hohe Wärmetönung der Gleichung III.

Dafs diese Dissoziationswärme sehr beträchtlich sein mufs, geht aus einer einfachen Überlegung hervor. Bei 448° ist der Zerfall des Schwefels noch gering, wie die Dichten zeigen.[1] Bei ca. 750° deutet dagegen die Dichte auf eine starke Dissoziation (2.7 wurde beobachtet,[2] 2.2 entspricht der Molekelgattung S_2). Daraus folgt innerhalb eines geringen Temperaturintervalles ein grofser Unterschied in den Gleichgewichtskonstanten $K = \frac{[S_2]^4}{[S_8]}$, wo $[S_2]$ und $[S_8]$ die Konzentrationen dieser Molekülarten bedeuten. Nach der Gleichung der Reaktionsisochore

$$\log K_2 - \log K_1 = \frac{q}{4.57} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

ist dies aber nur möglich, wenn die Dissoziationswärme q einen hohen Wert hat (vergl. die Anmerkung).

Die Arbeit wurde im Sommer 1906 im phys.-chem. Institut in Berlin ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. NERNST für die Anregung zu der Untersuchung und seine freundliche Unterstützung meinen aufrichtigen Dank zu sagen.

Anmerkung.

Die obige Konstante $\frac{[S_2]^4}{[S_8]}$ habe ich für 448°, also $T = 720$, berechnet unter Annahme gleichzeitig vorhandener S_8, S_6, S_4, S_2-

---

[1] BILTZ und PREUNER, *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1902), 323.

[2] BINEAU, *Compt. rend.* **49**, 799. (Die Zahl 2.7 stellt nur einen angenährten Wert der Dichte dar.)

Moleküle.[1] Diese Konstante K_1 ist gleich 4.10^{-13}. Da die Dichte bei 750° ($T = 1020$) nur für Atmosphärendruck bestimmt ist, so ist eine Berechnung der Gleichgewichtskonstante $\frac{[S_2]^4}{[S_8]}$ für diese Temperatur (K_2) unter Berücksichtigung von S_4 und S_6 nicht möglich. Es müfsten hierzu Dichtebestimmungen für drei Drucke vorliegen. Wären nur S_8- und S_2-Moleküle vorhanden, so würde sich aus der Dichte 2.7 bei 750° die Gleichgewichtskonstante zu etwa 10^{-5} ergeben. — Die Berechnung erfolgt nach den Gleichungen:[2]

$$\alpha = \frac{\delta - \Delta}{3\,\Delta}\,; \quad v = 0.082 \cdot T\,\frac{8.8}{2.7}; \quad K = \frac{4^4 \cdot a^4}{(1-\alpha)\cdot v^3},$$

wo α der Dissoziationsgrad, δ die normale Dichte für S_8 (8.8), Δ die beobachtete Dichte, v das Volumen, welches 8.32 g Schwefel bei Atmosphärendruck und der Temperatur T einnehmen.

Aus den Konstanten K_1 und K_2 folgt nach der Gleichung der Reaktionsisochore die Dissoziationswärme $q = 83\,000$. Bei Berücksichtigung von S_6- und S_4-Molekülen würde die Konstante K_2, wie eine nähere Überlegung zeigt, jedenfalls gröfser als 10^{-5}, und damit die berechnete Wärmetönung noch gröfser als 83000. Der gefundene Wert 43200 ist also zu klein. Dies kann aber damit erklärt werden, dafs in der von Person angegebenen Verdampfungswärme 23200 (für 2 S) schon Dissoziationswärme enthalten ist. Dafür spricht, dafs diese Verdampfungswärme im Vergleich mit der anderer Elemente schon sehr hoch ist. Auch ist der von Person angegebene Wert zweifellos ganz ungenau. Rechnet man von dem Werte 23000 etwa 11000 auf diesen Zerfall der S_8-Moleküle, so erhält man die thermochemische Gleichung:

$$\{S_8\} = 4\{S_2\} - (43200 + 4.11000),$$

also $q = 87\,200$. Die vorstehende Überschlagsrechnung macht es wahrscheinlich, dafs die hohe Wärmetönung in der Gleichung $2[S] = \{S_2\} - 34\,000$ und die starke Zunahme der Dissoziation $S_8 = 4\,S_2$ mit der Temperatur miteinander im Einklang sind.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 44 (1903), 733.

[2] Nernst, Theoret. Chemie, S. 437. 639.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Juli 1907.

Über die Fähigkeit der Elemente miteinander Verbindungen zu bilden II.

Von

G. Tammann.

Die Untersuchungen meiner Mitarbeiter haben Unterlagen beschafft, durch welche wir über die Verbindungsfähigkeit speziell der Metalle untereinander besser als vorher unterrichtet sind. Im folgenden möchte ich die bisher gewonnenen Resultate nach zwei Seiten hin einer kurzen Diskussion unterziehen.

Wir kennen jetzt etwa 100 Metallverbindungen, deren Formeln sicher festgestellt sind, da fragt es sich, ob die Formeln dieser Verbindungen den Forderungen der Valenztheorie entsprechen.

Ferner entsteht die Frage, in welcher Weise man das Wesentliche des Verhaltens der Elemente in binären Mischungen am einfachsten beschreiben kann, speziell ob die früher[1] angedeuteten Regeln über die Verbindungsfähigkeit der Metalle der erweiterten Erfahrung gegenüber zu Recht bestehen oder in welcher Weise dieselben zu begrenzen sind, um der Erfahrung zu entsprechen.

In folgender Tabelle sind die Formeln der Metallverbindungen aufgeführt. Wenn die beiden Metalle der Vertikal- und Horizontalreihe keine Verbindung miteinander bilden, so ist an die betreffende Stelle der Tabelle das Zeichen 0 gesetzt. Die den freigelassenen Stellen entsprechenden Metallpaare sind entweder noch nicht untersucht, oder ihre Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

Die Angaben über die Formeln der Verbindungen des Au mit Al und des Cu mit Sn stammen von Heycock und Neville[2], die Cu und Sb betreffenden von Baikow,[3] die auf Hg und Tl bezüg-

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 49 (1906), 113.

[2] Heycock u. Neville, *Phil. Trans.* 194 A (1900), 201 u. 202 A (1903), 1.

[3] Baikow, Veröff. des Wegebauinstituts Petersburg 1902.

lichen von KURNAKOW,[1] die Mg und Ag betreffenden von ŻEMCŻUŻNYJ[2], und die über Cu und Zn aus einer Arbeit von SHEPHERD[3]. Die übrigen Formeln sind den Arbeiten meines Institutes entnommen, welche man sämtlich in dieser Zeitschrift findet.

In der Tabelle sind nur die Formeln der Verbindungen, wenn solche beim betreffenden Metallpaare vorkommen, berücksichtigt. Auf Angaben über die Mischbarkeit derselben im flüssigen und krystallisierten Zustande mufste der Übersichtlichkeit wegen verzichtet werden. Bei den Metallpaaren: Fe und Zn, Ni und Zn, Ni und Cd ist wegen des hohen Dampfdruckes des Zn und Cd nur ein Teil der Mischungen untersucht worden, es ist also wohl möglich, dafs aufser den angegebenen Verbindungen hier noch andere vorkommen.

Das Zeichen X weist auf die Existenz einer Verbindung, deren Zusammensetzung aber auf Grund der thermischen Analyse nicht bestimmt werden konnte, hin.

In zwei grofsen Gruppen chemischer Verbindungen, den Kohlenstoffverbindungen und den Salzen, hat sich der Valenzbegriff aufserordentlich fruchtbar erwiesen. Dagegen weifs man, dafs bei den binären Verbindungen der Elemente, deren Eigenschaften sich denen der Metalle nähern, bei den Sulfiden und Arseniden, häufig die Formeln nicht den Salzvalenzen entsprechen. Auch bei den Oxyden, welche zu den Salzen in nächster Beziehung stehen, entsprechen gewöhnlich nur die Formeln eines Teiles derselben den Salzvalenzen. Nur bei den binären Verbindungen der Halogene mit Metallen findet man, dafs bis auf einige höhere Jodverbindungen die Salzvalenz die Formeln ihrer Metallverbindungen bestimmt, diese Verbindungen sind aber typische Salze.

Bei den Verbindungen der Metalle untereinander treten aber Formeln, welche den Salzvalenzen der Metalle entsprechen, nur relativ selten auf, so dafs man, da die Valenz sich ja nur in engen Grenzen ändern kann, eine Übereinstimmung der Formel mit den Salzvalenzen der Metalle als eine zufällige betrachten kann. Es treten also bei den binären Metallverbindungen die individuellen Eigenschaften der Elemente deutlicher hervor als bei den Salzen, bei denen der chemische Charakter eines Elementes häufig eine so unwesentliche Rolle spielt, dafs wie bei den Alaunen Metalle,

---

[1] KURNAKOW, *Z. anorg. Chem.* **30** (1902), 86.
[2] ŻEMCŻUŻNYJ, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 400.
[3] SHEPHERD, *Journ. phys. Chem.* 8 (1904), 421.

lche sonst wesentlich voneinander unterschieden sind, einander rtreten können.

Von etwa 100 Verbindungen, welche die Tabelle enthält, können ır die Formeln von 26 Verbindungen mit der Salzvalenz der etalle in Übereinstimmung gebracht werden, diese Formeln sind der Tabelle unterstrichen. Bei den Verbindungen des Cu tritt s 4mal ein, bei den Verbindungen des Ag 3mal und bei den s Au nur je 1 mal, 2 mal bei den des Tl und 2 mal bei den des , 6mal bei den Verbindungen des Mg und 12mal bei dem des . Das Sb ist also dasjenige Metall, dessen Verbindungen am isten den Salzvalenzen entsprechen, es steht aber auch das Sb von n erwähnten Elementen den eigentlichen Metalloiden am nächsten.

Aber das individuelle Verhalten der Metalle in ihren gegenitigen Verbindungen geht noch weiter. Die Formeln der Verbinngen der Metalle einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne mit iem fremden Elemente sind trotz der weitgehenden chemischen ialogien der Glieder einer natürlichen Gruppe durchaus nicht mer einander analog.

Nur vereinzelt treten Analogien zwischen den Formeln einzelner rbindungen auf, so sind die Formeln der Verbindungen:

$AlCu_3$	$AlAg_2$	Cu_4Sn	$CuSn$	Cu_3Sb
$AlAg_3$	$AlAu_2$	Ag_4Sn	$AuSn$	Ag_3Sb

iander analog, aber die Analogie erstreckt sich, wie man sieht r auf je 2 Glieder der Kupfergruppe, während das 3te Glied ie Ausnahmestellung einnimmt. Aufser folgenden analogen Formeln r Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne:

Mg_2Sn	Mg_3Sb_2
Mg_2Pb	Mg_3Bi_2

Zn_3Sb_2	$ZnSb$	$SbTl_3$
Cd_3Sb_2	$CdSb$	$BiTl_3$

eten Analogien der Formeln nur zufällig auf.

Zu demselben Resultat kommt man, wenn man das von ATHEWSON[1] gegebene Verzeichnis der Natrium-Metallverbindungen erblickt. Von den Natriumverbindungen des Zn, Cd und Hg hat ine eine Formel, welche der anderen analog ist. Bei den Natriumrbindungen von Sn und Pb treten dann einige analoge Formeln

[1] *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 197.

Verbin

Cu	Ag	Au	Mg	Zn	Cd	Hg	Al	Tl	Sn
Cu	0	0	$CuMg_2$ $\underline{Cu_2Mg}$	Cu_2Zn_3 $CuZn_4$	Cu_2Cd_3		$\underline{Cu_3Al}$ $CuAl$ $CuAl_2$	0	$\underline{Cu_4Sn}$ Cu_3Sn $CuSn$
Ag		0	$AgMg$ $AgMg_3$	Ag_3Zn_2 $AgZn$ Ag_2Zn_3 Ag_4Zn_5			$\underline{Ag_3Al}$ $AgAl$	0	$\underline{Ag_4Sn}$
Au				$AuZn$ Au_3Zn_5	Au_4Cd_3 $AuCd_3$		Au_4Al Au_5Al_2 Au_2Al $\underline{AuAl}$ $AuAl_2$	0	$AuSn$ $AuSn_2$ $AuSn_4$
Mg				$MgZn_2$	$\underline{MgCd}$		Mg_4Al_3	$\underline{Mg_3Tl_2}$ Mg_2Tl Mg_8Tl_3	$\underline{Mg_2Sn}$
Zn					0	0	0	0	0
Cd						0	0	0	0
Hg								Hg_2Tl	X
Al								0	0
Tl									0
Sn									
Pb									
Sb									
Bi									
Mn									
Fe									
Co									

[M]etalle.

	Bi	Mn	Fe	Co	Ni	Pd	Pt	Cr
b b	0	0	0	0	0	0	0	
b	0		0	0	0	0	0	
s	0		0		0	0	0	
b₂	Mg_3Bi_2				Mg_2Ni $MgNi_2$			
	0		Zn_7Fe Zn_3Fe		Zn_7Ni			
	0				Cd_5Ni			
	0							
	0		Al_5Fe_2					
	Tl_3Bi_5 Tl_3Bi		0		0			
	0	$SnMn_4$ $SnMn_2$ $SnMn$?	X	$SnCo_2$ Sn_4Co_3?	Sn_2Ni_3 $SnNi_3$ $SnNi_4$?		$SnPt_3$ $SnPt$ Sn_3Pt_2 Sn_3Pt_3	0
	0	0	0	0	0	Pb_2Pd $PbPd$ $PbPd_2$	$PbPt$ und 2 andere	
	0	Sb_2Mn_3 $SbMn_2$	Sb_2Fe Sb_2Fe_3	$SbCo$ Sb_2Co	Sb_5Ni_4 $NiSb$ Sb_2Ni_5 $SbNi_4$			Sb_2Cr $SbCr$
			0	0	Bi_3Ni $BiNi$?			0
			0					
				0	$FeNi_2$?			X
					0			

auf und erst bei den Natriumverbindungen des Sb und Bi trifft die zu erwartende Analogie ein, weil sich der Charakter dieser Elemente den Salzbildern nähert.

Dazu kommt, daſs unter den Metallverbindungen einzelne besonders merkwürdige Formeln, wie $NaZn_{12}$, $NaCd_5$, $NaHg_4$, $FeZn_7$, $NiZn_7$, $NiCd_5$, $AuSb_2$ usw. auftreten, welche im nicht zu beseitigenden Widerspruche mit den Salzvalenzen stehen. Man darf also auf Grundlage des über die binären Verbindungen vorliegenden Materials behaupten, daſs die Formeln binärer Verbindungen, insofern die Verbindungen nicht Salze sind oder diesen sich nähern, nicht durch die bekannten Salzvalenzen bestimmt werden.

Wenn auch betreffs der Formeln binärer Verbindungen die Individualität der Elemente zur Geltung kommt, so kann man doch nach einer anderen Seite hin die Verbindungsfähigkeit der Elemente und dadurch das Wesentliche ihres gegenseitigen Verhaltens durch einfache Regeln beschreiben.

Einen solchen Versuch habe ich früher[1] unternommen. Bezüglich der Regel, daſs die Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne, zu denen die Elemente der beiden ersten kleinen Perioden nicht zu zählen sind, untereinander keine Verbindungen bilden, ist nichts Neues hinzuzufügen, da weitere Elemente, welche im gekennzeichneten Verbande zueinander stehen, nicht untersucht wurden. Die einzige Ausnahme von dieser Regel ist bisher die Verbindung BrJ.

Die Gelegenheiten, eine andere Regel zu prüfen, haben sich dagegen wesentlich vermehrt. Diese Regel wurde dahin formuliert, daſs, wenn ein Element einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne mit einem beliebigen anderen Elemente eine Verbindung bildet, die anderen Glieder der Gruppe mit diesem Elemente ebenfalls Verbindungen eingehen, oder daſs, wenn einem Gliede der Gruppe die Fähigkeit, mit einem beliebigen anderen Element Verbindungen einzugehen, abgeht, auch den anderen Elementen der Gruppe diese Fähigkeit nicht zukommt. Durchmustert man die Tabelle auf die Gültigkeit dieser Regel hin, so bemerkt man, daſs bei den Elementen der Kupfergruppe: Cu, Ag und Au unter 34 binären Kombinationen mit anderen Metallen nur 1 mal eine Ausnahme zu verzeichnen ist, und zwar bilden Cu und Ag mit Pb keine Verbindung, während Au und Pb zwei Verbindungen geben. Das günstige Resultat dieser

[1] *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 113.

Statistik würde noch erheblich verbessert werden, wenn man noch das Verhalten der Metalloide zu Cu, Ag und Au berücksichtigen würde.

Ein fast ebenso günstiges Resultat erhält man bei der Untersuchung der Verbindungsfähigkeit der Elemente der Zn-Gruppe. Bei 23 binären Kombinationen, einschliefslich der Natriumverbindungen, findet man nur 2 Ausnahmen, und zwar beim Verhalten des Tl zu Hg und des Sn zu Hg. Während Zn und Cd mit Tl keine Verbindung bilden, gibt Tl mit Hg nach KURNAKOW eine Verbindung, und während Sn mit Zn und Cd ebenfalls nach älteren Angaben keine Verbindungen geben, gibt Sn mit Hg eine Verbindung; allerdings sind die bei Sn und Hg vorliegende Verhältnisse von VAN HETEREN[1] nicht genügend aufgeklärt worden.

Auch in der Gruppe des Ni, Pd und Pt findet man bei 14 binären Kombinationen nur eine Ausnahme. Da Pt und Pd mit Pb Verbindungen geben, so müfste auch Ni mit Pb eine Verbindung bilden, doch konnte nach dem Erhitzen der beiden Metalle bis etwas über den Schmelzpunkt des Ni eine Verbindung nicht gefunden werden. Es ist also bei diesen natürlichen Gruppen im engeren Sinne eine weitgehende Analogie der Gruppenglieder gegenüber fremden Elementen nicht zu verkennen, diese Gruppen verhalten sich also beliebigen anderen Elementen gegenüber, wie die Glieder einer homologen Reihe von Kohlenstoffverbindungen, welche ja ebenfalls mit einem fremden Körper entweder sämtlich in Wechselwirkung treten oder sämtlich nicht reagieren.

Die Glieder derjenigen Gruppen aber, in welchen ein Übergang von metalloiden zu metallischen Eigenschaften sich vollzieht, wie in den Gruppen As, Sb und Bi oder in den Gruppen Ge, Sn und Pb, stehen betreffs ihrer Verbindungsfähigkeit nicht in dem engen Verbande einer homologen Reihe. Man ersieht aus der Tabelle, dafs Sn und Pb nur in 7 binären Kombinationen sich einander gleich verhalten, und dafs sie sich in 7 anderen Kombinationen darin voneinander unterscheiden, dafs, wenn das Sn Verbindungen eingeht, das Pb es nicht tut. Nur in einem Falle, beim Tl, könnte das Umgekehrte stattfinden, doch ist die Existenz der Verbindung $PbTl_2$ nicht erwiesen, bei dieser Zusammensetzung hat die Kurve des Beginnes der Krystallisation einer Reihe von PbTl-Mischkrystallen ein Maximum.

Noch mehr ist das Verhalten von Sb und Bi zu anderen Metallen verschieden. Die Natriumverbindungen mit eingerechnet,

---

[1] *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 129.

ist bei 15 binären Kombinationen das Verhalten beider Elemente nur in 5 Fällen einander ähnlich, gewöhnlich geht das Bi, wenn auch das Sb Verbindungen bildet, keine Verbindungen ein.

Die Elemente Sb und Bi sowie Sn und Pb stehen also einander viel weiter als die Elemente der Cu- oder Zn-Gruppe.

Nach RUNGE und KAYSER[1] sind die Spektren des Zn, Cd und Hg einander ganz analog gebaut, dasselbe gilt auch von den Spektren der Cu-Gruppe. Die Spektren dieser Elemente haben Linienserien. In den Spektren des Sb und Bi, des Sn und Pb finden sich aber solche Linien nicht.

Sieht man von den linienreichen Spektren des Ni, Pd und Pt, deren Durchrechnung so grofse Schwierigkeiten macht, ab, so sieht man, dafs diejenigen natürlichen Gruppen, bei denen Linienserien gefunden sind, sich in chemischer Beziehung wie die Glieder einer homologen Reihe verhalten, während die Elemente derjenigen natürlichen Gruppen, in deren Spektren solche Serien nicht vorkommen, auch betreffs ihrer Reaktionsfähigkeit nicht in diesem engen Verbande miteinander stehen.

[1] H. KAYSER, Handbuch der Spektroskopie II, Kapt. 8.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1907.

Zur Theorie der H_2S-Fällung der Metalle.
Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zinksalze.

Von

STANISLAUS GLIXELLI.

Mit 5 Figuren im Text.

Die Theorie der analytischen Einteilung der Metalle in die Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppen ist von OSTWALD[1] auf Grund des Massenwirkungsgesetzes und der Theorie der elektrolytischen Dissoziation angegeben worden. Diese Theorie ist somit mit der Voraussetzung verknüpft, daſs die Einwirkung des H_2S auf die Salzlösungen reversibel verläuft. Nun ist das Verhalten der Co und Ni Sulfide ein drastisches Beispiel, daſs die Zugehörigkeit der Metalle zu der H_2S oder $(NH_4)_2S$ Gruppe keineswegs allein durch das Löslichkeitsprodukt ihrer Sulfide bedingt wird. Werden doch die NiS und CoS auch aus schwachsauren Lösungen nicht gefällt, während sie einmal gefällt auch in starken Säuren unlöslich sind. Zur Erklärung dieser Tatsachen wird meistens die Existenz leicht löslicher NiS und CoS-Modifikationen angenommen[2].

Im Gegensatz zu den Ni- und Co-Salzen wird das Verhalten der Zn-Salze, die aus schwach sauren Lösungen wohl, aus stark sauren aber durch H_2S nicht fällbar sind, allgemein als ein gerade klassisches Beispiel einer umkehrbaren analytischen Reaktion, deren Gleichgewicht bequem bestimmbar ist, angegeben. Diese Meinung hat sich so fest eingewurzelt, daſs auch in dem in jeder Hinsicht so wertvollen Handbuch der anorg. Chemie von ABEGG[3] Versuchsergebnisse von W. WERNICKE, in denen absolut keine Rücksicht auf die

[1] OSTWALD, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie 1904, 4. Aufl.

[2] Siehe OSTWALD l. c. — HERZ, *Z. anorg. Chem.* 28, 342. Die interessanten Versuche von H. BAUBIGNY (*Compt. rend.* 94, 95), die dieser Auffassung nicht günstig sind, sind wohl unberücksichtigt geblieben.

[3] ABEGG, Handbuch d. anorg. Chemie, 2. Bd., 2. Abt., S. 347.

sichere Erkenntnis eines wirklichen Gleichgewichtes genommen worden ist, als wahre Gleichgewichtszustände zitiert werden. Aus den unten mitzuteilenden Resultate wird klar ersichtlich, dafs die Reaktion $ZnSO_4 + H_2S = ZnS + H_2SO_4$ keineswegs reversibel erfolgt, und dafs im Gegenteil die Zn-Salze sich ganz analog den Ni und Co-Salzen verhalten, von denen sie sich nur durch die geringere Stabilität ihrer falschen Gleichgewichtszustände unterscheiden.

In der vorliegenden Arbeit habe ich versucht

1. Die Gleichgewichte der Reaktion:

$$ZnSO_4 + H_2S = ZnS + H_2SO_4$$

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit $ZnSO_4 + H_2S \longrightarrow ZnS + H_2SO_4$ unter verschiedenen Konzentrationsbedingungen, ebenso wie die Stabilität der falschen Gleichgewichte in sauren Lösungen festzustellen.

Das Gleichgewicht $ZnSO_4 + H_2S \rightleftarrows ZnS + H_2SO_4$

Da dieses Gleichgewicht nicht nur mit dem aus sauren Lösungen gefällten ZnS bestimmt sein sollte, sondern auch die aus alkalischen Lösungen gefällten Sulfide mit angezogen werden sollten, so mufste zuerst entschieden werden, inwieweit sich die verschiedenen Zn-Sulfide voneinander chemisch unterscheiden. In der älteren Literatur[1] werden meistens auf Grund blofsen Analysenresultaten verschiedene Hydrate des ZnS angenommen, ohne dafs die dazu angegebenen Gründe als zwingend zu betrachten wären. Die genaue Beantwortung der schwierigen Frage über die Existenz dieser amorphen Hydrate ist nur durch passende Anwendung des Phasengesetzes möglich.

Für den uns hier interessierenden Zweck habe ich auch nur einige Analysen ausgeführt, um festzustellen, ob das ZnS keine Sulfhydrate bildet, und wie sich die verschiedenen ZnS-Modifikationen bei den Trocknungsversuchen verhalten. Die Analysen sind in folgender Weise ausgeführt worden.

Der S ist durch Zerlegung des ZnS mit HCl, Auffangen des entwickelten H_2S in eine titrierte Jodlösung nach Marchlewski[2] bestimmt.

Für die Zn-Bestimmung wurden die ZnS-Proben in HCl gelöst, mit Soda gefällt und nach Glühen als ZnO gewogen.

---

[1] Dammer, Handbuch d. anorg. Chemie, 2. Bd., 2. Teil, S. 488. — Souchey, *Zeitschr. analyt. Chem.* 7, 78.

[2] Marchlewski, *Zeitschr. analyt. Chem.* 32, 403.

Das H_2O wurde entweder als Differenz berechnet oder auch durch Glühen der gewogenen Probe mit Schwefel im Roseschen Tiegel im Wasserstoffstrome direkt bestimmt.

Ich verzichte auf Wiedergabe sämtlicher Analysenprotokolle und entnehme aus denselben nur die Hauptresultate. Das aus sauren Lösungen gefällte ZnS (Abkürzung: α ZnS) ebenso wie das alkalisch gefällte (Abkürzung: β ZnS) ist vollkommen amorph. Bei einer Vergröfserung von 2000 im Polarisationsmikroskop bestand das α ZnS aus winzigen isotropen Körnern, an denen keine Krystallflächen zu bemerken waren.

Das Verhältnis Zn : S ist für beide Zn-Sulfide gleich eins. Es wurde gefunden:

$$\text{für } \alpha \text{ ZnS } \frac{\text{Zn}}{\text{S}} = 0.991;\ 1.007$$

$$\text{„ } \beta \text{ ZnS } \frac{\text{Zn}}{\text{S}} = 1.009;\ 0.999.$$

Werden die Zn-Sulfide bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtskonstanz unter Atmosphärendruck getrocknet, so ist das β ZnS stärker wasserhaltig.

Es wurde z. B. gefunden:

für β ZnS 15.1 % H_2O
„ α ZnS 7.3 % H_2O.

Wird das Trocknen bei höheren Temperaturen vorgenommen, so werden diese Unterschiede bedeutend kleiner. Die bei 55° zur Gewichtskonstanz getrocknete Proben ergaben:

β ZnS 6.8 % H_2O
α ZnS 6.2 % H_2O.

Diese Resultate lassen die Zn-Sulfide als wasserhaltige Absorptionsverbindungen im Sinne von Bemmelen[1] erscheinen. Es wäre wohl möglich (s. unten), dafs die Unterschiede beider Modifikationen in der Korngröfse bestehen konnten. Mit der Auffassung der Zn-Sulfide als Absorptionsverbindungen steht in Einklang, dafs ich an ihnen die Erscheinungen des „Alterns", das Auftreten zeitlicher Veränderungen wahrgenommen habe (s. weiter unten S. 301).

[1] van Bemmelen, *Z. anorg. Chem.* 13, 233; 15, 90.

Gleichgewicht bei konstanter H_2S-Konzentration. (p_{H_2S} = 1 Atm.)

a) Die Fällung des $ZnSO_4$ durch H_2S.

Versuchsanordnung. $ZnSO_4$-Lösungen von bekannter Konzentration wurden in grofse, unten zu einer Kugel ausgeblasenen Eprouvetten gebracht und im Thermostaten bei 25° mit einem andauernden H_2S-Strom behandelt (s. Fig. 1). Der H_2S wurde bei sämtlichen Versuchen aus BaS und HCl entwickelt und passierte vorher eine mit $MgSO_4$-Lösung gefällte Waschflasche. Die Zinkbestimmung wurde bei diesen Versuchen gravimetrisch ausgeführt, und zwar durch doppelte Fällung mit Na_2CO_3. Der mit Soda gefällte Niederschlag ist bei Gegenwart von SO_4-Ionen immer sulfathaltig[1]; durch doppelte Fällung läfst sich aber dieser Übelstand beheben.

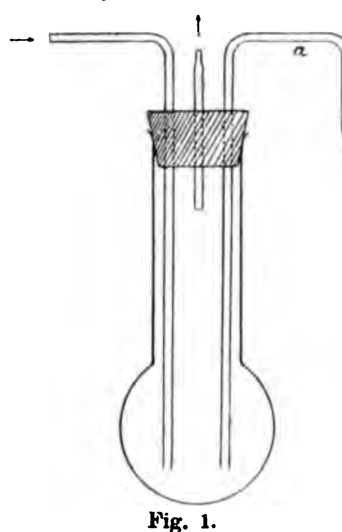


Fig. 1.

Beleganalyse.

0.4114 reinstes ZnO wurde in überschüssiger H_2SO_4 gelöst, nach zweimaliger Fällung mit Na_2CO_3 und Glühen des Niederschlages wurde 0.4110 ZnO gefunden.

Lösungen, die schon sehr wenig Zink enthielten, wurden nur einmal gefällt.

In der unten angegebenen Tabelle ist der Verlauf der Fällung von $ZnSO_4$-Lösungen verzeichnet. Es bedeuten t die Einwirkungsdauer in Stunden, A der ursprüngliche Zn-Gehalt in 10 ccm Lösung, $A - x$ die zurzeit t gefundene Menge.

Tabelle 1.

$^1/_2$ mol. $ZnSO_4$. A = 0.327 g Zn.

t	$A - x$
0.5	0.178
1.5	0.112
6	0.0053
70	0.001

$^1/_4$ mol. $ZnSO_4$. A = 0.1635.

t	$A - x$
5	0.012
7	0.0028
30	weder mit Na_2SO_3 noch mit $(NH_4)_2S$ ein Niederschlag.

[1] Treadwell, Anal. Chem., 2. Bd., 4. Aufl., S. 102.

Ebenso werden $^1/_8$ Mol. $ZnSO_4$-Lösungen durch andauernde Einwirkung von H_2S so weit gefällt, daſs der Zn-Gehalt dieser Lösungen unter der mit $(NH_4)_2S$ bestimmbaren Grenze sich befindet.

b) **Löslichkeit der Zn-Sulfide in H_2SO_4 bei $p_{H_2S} = 1$ Atm.).**

Die beiden (s. oben) Modifikationen des ZnS, ebenso wie reine natürliche Zinkblende sind mit $^1/_2$ Mol. H_2SO_4 im H_2S-Strome behandelt worden. In angegebenen Zeitintervallen sind Proben herauspipettiert worden und ihr Zn-Gehalt gravimetrisch bestimmt. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 2 verzeichnet. Die Zahlen bedeuten den Zinkgehalt in 10 ccm Lösung.

Tabelle 2.

$T = 25^\circ$ — $^1/_2$ mol. H_2SO_4. $p_{H_2S} = 1$ Atm.

Zinkblende v. Santander	α ZnS	β ZnS		
	Bei gewöhnlicher Temperatur gefälltes Zinksulfid			
0.00068 und 0.0005	0.002—0.003 (die Auflösung dauerte 3—5 Stunden)	0.012—0.007 Die Auflösung dauerte 2—6 Stunden		
	Bei 0° gefälltes Zinksulfid			
	Auflösungsdauer 5 Min. 0.018	frisch gefälltes ZnS	3 Tage nach der Fällung	5 Tage nach der Fällung
		Auflösungsdauer 5 Minuten 0.0316	Auflösungsdauer 5 Min. – 0.017, 30 Min. – 0.0068	Auflösungsdauer 5 Min. – 0.016, 30 Min. – 0.006

Aus den Zahlen ersehen wir, daſs das β ZnS sich anfänglich viel mehr löst, und diese Zinklösungen werden dann von H_2S gefällt, indem das β ZnS sich in das α ZnS umwandelt und sichtlich grobkörniger wird. Auch frisch und alt gefälltes Zn-Sulfid zeigen keine übereinstimmende Löslichkeit, indem durch das Altern das Zn-Sulfid schwer löslicher wird. Ähnliches wird auch durch Temperaturerhöhung bewirkt[1].

[1] Auf derartige Erscheinungen haben bereits VILLIERS, *Compt. rend.* 120, 97 und OSTWALD, *Journ. prakt. Chem.* 19 (1879), 468 hingewiesen.

Werte, die mit bei gewöhnlicher Temperatur gefällten α ZnS gefunden worden sind (0.003—0.002 in 10 ccm Lösung), sind gröfser als diejenigen, die durch andauernde Fällung $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4$ gewonnen wurden. Diese Diskrepanz konnte wohl dadurch verursacht werden, dafs das ZnS, welches ich mich möglichst schnell darzustellen bemühte, absorbierten $ZnSO_4$ enthielt, das dann in $^1/_2$ Mol. H_2SO_4 in Lösung ging, und solche stark saure Lösungen werden von H_2S nur äufserst langsam gefällt.

Gleichgewicht der Reaktion $ZnS + H_2SO_4 \rightleftarrows ZnSO_4 + H_2S$ bei veränderlicher H_2S-Konzentration.

Da in der $^1/_2$ Mol. H_2SO_4 das β ZnS rasch in wenig lösliche Modifikationen umgewandelt wird, und zu dem bei $p_{H_2S} = 1$ Atm. das Gleichgewicht so stark auf die linke Seite verschoben ist, so habe ich versucht, das oben genannte Gleichgewicht in verdünnter H_2SO_4 bei einer veränderlichen Konzentration des H_2S, wie sie blofs durch Lösen des Zn-Sulfids geliefert wird, zu messen. Diese Versuche forderten besondere Vorsicht in der Beschaffung der Versuchsstoffe. Zur Darstellung des α ZnS wurde $^1/_{10}$ Mol. $ZnSO_4$ andauernd mit H_2S gefällt, dann wurde die saure Lösung dekantiert und durch ausgekochtes Wasser ohne H_2S-Stromunterbrechung ersetzt. Nach mehrmaliger Dekantation wurde zum Austreiben des H_2S durch das Wasser, in dem sich das suspendierte ZnS befand, ein Wasserstoffstrom geführt, und zwar einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur, dann kurze Zeit bei 100°, und dann wieder bis zum Abkühlen bei Zimmertemperatur.

Das β ZnS wurde durch Fällen einer $ZnSO_4$-Lösung mit einem geringen Überschufs Na_2S dargestellt. Der Niederschlag wurde 8 Tage lang in der Kälte (bei ca. 0°) mit ausgekochtem Wasser dekantiert, dann im geschlossenen Trichter in einer Wasserstoffatmosphäre, zuerst mit ausgekochtem Wasser und dann mit 0.001 Mol. H_2SO_4 durchgewaschen. Die in der angegebenen Weise dargestellten Zn-Sulfide wurden dann in Druckflaschen gebracht und die Flaschen mit passenden Säurelösungen vollgefüllt. Die Flaschen wurden mit angeschliffenen, stark zugeschraubten Glasplatten geschlossen. Vor den Messungen wurden die Sulfide schon in den Druckflaschen mit 0.001 Mol. H_2SO_4 dekantiert. In sämtlichen Versuchen sind die untersuchten Zn-Sulfide ungewechselt geblieben. Es sind nur die Säurelösungen gewechselt worden. Die Druck-

flaschen wurden in Thermostate bei 25° aufgehängt und öfters stark durchgeschüttelt.

In passenden Zeitintervallen wurden Proben von 75 ccm oder 25 ccm herauspipettiert und der Gehalt an H_2S mit einer Jod und Thiosulfatlösung bestimmt. Um den Verlust von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, wurde die Lösung, durch ein mit Watte gefülltes Rohr, welches mit der Pipette dicht verbunden war, filtriert und so von dem suspendierten Sulfid befreit. Anstatt den Zinkgehalt in der Lösung zu bestimmen, bediente ich mich der jodometrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffes, wodurch verhältnismäfsig leicht solche Mengen bestimmt werden konnten, die der Gewichtsanalyse nur schwer zugänglich sind. Der grofsen Verdünnung halber gab ich jedesmal 1 g KJ zu, um genauer das Ende der Reaktion zu erfassen, und bestimmte das Verhältnis von Jod zu Thiosulfat in denselben Volumen jeder der geprüften Säure, welches zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffes genommen wurde. In sehr verdünnten Säuren wurde die Lösung in $^1/_{500} \cdot 0.99$ normale Jodlösung eingelassen. Die Übereinstimmung der bei solcher Verdünnung erhaltenen Resultate kaum als genügend betrachtet werden, besonders wenn man erwägt, dafs die blaue Opalisation des in sehr verdünnten Lösungen ausgeschiedenen Schwefels der Beobachtung des Ende der Reaktion hinderlich ist. Die nächstfolgende Tabelle gibt die erhaltenen Resultate an. (S. Tabelle 3, S. 304.)

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, stellt sich das Gleichgewicht schnell ein. Für α ZnS bleibt die Löslichkeit innerhalb der Fehlergrenze bei jeder Säure konstant und wächst mit der Konzentration der Säure. Dasselbe bezieht sich auch auf β ZnS bei der Konzentration 0.001—0.01 Mol. H_2SO_4, indem die Löslichkeit von β ZnS gröfser ist, als die von α ZnS. Bei der Konzentration 0.05 Mol. H_2SO_4 hat die erste herausgenommene Probe der Lösung die gröfste Löslichkeit. Es handelt sich hier sichtlich um eine allmähliche Umwandlung von β ZnS in ein weniger lösliches Sulfid, das sich allmählich der α ZnS-Modifikation nähert, wie das auch der Fall war in den früher beschriebenen Versuchen. Es folgt daraus, dafs sich die Modifikationen α und β nicht scharf voneinander abgrenzen lassen, wie das für polymorphe Körper der Fall ist, wo ein konstanter Unterschied zwischen der Löslichkeit jeder Modifikationen besteht[1].

[1] Der Unterschied in dem Verhalten der Modifikation α und β könnte möglicherweise auf der verschiedenen Korngröfse beruhen. Den Einflufs der

Tabelle 3.

Konzentrat. der Säure (Molarität)	ccm herauspipettierten Lösung	ccm Jodverbrauch I	II	III	IV	V	Mittel ccm Jod	H_2S-Gehalt pro 1 l Lösung in g	Millimol
				α ZnS					
0.001	75	nach 14h 1.89	1h 1.94	1h 1.63[1]			1.82	0.00082	0.024
0.01	75	14h 15.8	1h 15.9	1h 15.5[1]			15.7	0.00705	0.207
0.05	75	12h 14.42	1h 13.35	2h 14.05	1h 14.40[2]		14.05	0.0315	0.927
0.25	25	14h 21.39	14h 23.25	1.5h 20.86	4h 23.05	4h 21.92[2]	22.07	0.1491	4.376
				β ZnS					
0.001	75	nach 1h 8.18	2h 8.96	2h 8.79	4h 8.07	4h 8.00[1]	8.4	0.00377	0.111
0.01	75	1.5h 14.48	1.5h 12.14	2.5h 14.44	2.5h[2] 13.07		13.5	0.03036	0.893
0.05	25	14h 20.47[2]					20.47	0.1381	4.06
0.05	25	14h 12.56	2.5h 12.54[2]				12.55	0.0847	2.49
0.05	25	2.5h 10.70[2]					10.70	0.0722	2.12

[1] Titer der Jodlösung = 0.99·1/500 norm.
[2] Titer der Jodlösung = 0.99·1/100 norm.

Vergleichen wir nun die auf der Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnisse mit den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes. Das Gleichgewicht zwischen dem Schwefelwasserstoff, den Zinksalzen und dem gelösten Zinksulfid gestaltet sich in der Ionendeutungsweise folgendermaſsen:

$$Zn^{\cdot\cdot} + S'' \rightleftarrows ZnS \quad (1)$$

nach dem Massenwirkungsgesetz haben wir

$$[ZnS] = [Zn^{\cdot\cdot}][S''] = K_1. \quad (2)$$

Die Ionenkonzentration von S'' gegenüber den H·-Ionen der Säure wird bestimmt durch

$$S'' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows H_2S.$$

Korngröſse auf die Löslichkeit wurde von Ostwald für das rote und gelbe Quecksilberoxyd (*Zeitschr. phys. Chem.* 34, 495) und von Hulett für die Gipslösungen (*Zeitschr. phys. Chem.* 37, 385), nachgewiesen.

$$S'' = K_2 = \frac{[H_2S]}{[H^{\cdot}]^2}. \tag{3}$$

Aus den Gleichungen (2) und (3) folgt

$$\frac{[Zn^{\cdot\cdot}][H_2S]}{[H^{\cdot}]^2} = \frac{K_1}{K_2}. \tag{4}$$

Bei der Auflösung von Zinksulfid in Säure kommen in der Lösung äquivalente Mengen von Zink und Schwefelwasserstoff, da derselbe in saurer Lösung äufserst wenig dissoziiert ist. In diesem Falle wird also

$$[Zn^{\cdot\cdot}] = [H_2S].$$

Dann kann die Gleichung (4) in folgende Gestalt gebracht werden:

$$\frac{[H_2S]^2}{[H^{\cdot}]^2} = \frac{K_1}{K_2} \text{ oder}$$

$$\frac{[H_2S]}{[H^{\cdot}]} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}. \tag{5}$$

Die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen ist gleich

$$[H^{\cdot}] = 2\alpha_v [H_2 SO_4] \tag{6}$$

wo α_v den Dissoziationsgrad der Schwefelsäure bei der Verdünnung V bezeichnet. Die Gleichungen (5) und (6) ergeben:

$$\frac{[H_2S]}{\alpha_v [H_2SO_4]} = 2\sqrt{\frac{K_1}{K_2}}.$$

Bezeichnen wir mit C die Konzentration der zur Auflösung benutzten Säure in Molen pro Liter, und mit C_1 die Konzentration von H_2S gleichfalls in Molen pro Liter, indem wir wegen des Überschusses an $H^{\cdot}$. H_2S als total undissoziiert ansehen, und berücksichtigen, dafs durch Auflösung des Zinksulfids die Säurekonzentration auf $C—C_1$ gesunken ist, so bekommen wir die nachstehende Gleichung:

$$\frac{\alpha_v (C-C_1)}{C_1} = 2\sqrt{\frac{K_1}{K_2}} = K. \tag{7}$$

Wenn wir nach dieser Gleichung die auf der Tabelle 2 zusammengestellten Werte umrechnen, bekommen wir für K folgende Werte (Tabelle 4):

Tabelle 4.

α ZnS

C'	α	$C_1 \cdot 10^8$	$K \cdot 10^8$
0.001	0.944	0.024	26.1
0.010	0.717	0.207	29.5
0.050	0.619	0.927	30.5
0.250	0.539	4.376	33.8
			29.8

β ZnS

C'	α	$C_1 \cdot 10^8$	$K \cdot 10^8$
0.001	0.944	0.111	131
0.010	0.717	0.893	137
0.050	0.619	4.06	142
			137

$$\frac{K_{\beta\,\mathrm{ZnS}}}{K_{\alpha\,\mathrm{ZnS}}} = \frac{137}{29.8} = 4.6$$

Die Werte von α für 0.01 Mol. H_2SO_4 sind aus den von HARRY C. JONES[1] angegebenen Werten extrapoliert; für die übrigen Konzentrationen der Säure sind die Werte DRUCKER[2] benutzt worden. Die Werte K der Tabelle 4 stimmen überein innerhalb der Fehlergrenzen. Die gröfste Abweichung weist K auf für αZnS bei 0.001 Mol. H_2SO_4, was wohl durch die Schwierigkeit der H_2S-Bestimmung in diesem Falle zu erklären ist.

Da sich die Gleichung innerhalb so breiten Grenzen bewährt (von 0.001 bis 0.250 Mol. H_2SO_4), können wir die Zn-Konzentration, im Falle, dafs die Lösung mit H_2S unter Atmosphärendruck gesättigt ist, aus der Gleichung (4) berechnen. Wenn wir den Absorptionskoeffizient von H_2S im Wasser bei 25° C = 2.6[3], und die Löslichkeit von H_2S in $^1/_4$ Mol. H_2SO_4 = 0.9 desselben Wertes im Wasser[4], d. h. 104.6 Millimol. H_2S pro Liter annehmen, so bekommen wir für αZnS:

I. In 0.25 Mol. H_2SO_4 würde die Zn-Konzentration betragen 0.189 Millimol. = 0.0123 g Zn pro Liter, oder 1 Teil Zn auf 82000 Teile Säurelösung.

II. In 0.05 Mol. H_2SO_4 würde die Zn-Konzentration betragen 0.00822 Millimol. = 0.000537 g Zn pro Liter, oder 1 Teil Zn auf 1860000 Teile Säurelösung.

Dieses Ergebnis stimmt überein mit den Resultaten langdauernder Fällung der $ZnSO_4$-Lösungen mit H_2S: 0.25 Mol. $ZnSO_4$ wurde soweit gefällt, dafs sich das übrig bleibende Zn in kleinen Lösungsmengen überhaupt nicht bestimmen liefs.

[1] HARRY C. JONES, *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 529.
[2] DRUCKER, *Zeitschr. phys. Chem.* 38, 602.
[3] DAMMER, Handbuch der anorg. Chemie, 1. Bd., S. 609.
[4] Mc LAUCHLAN, *Zeitschr. phys. Chem.* 44, 615.

Die in den Analysen vorkommenden Lösungen schwanken um 0.05 Mol. pro Liter; wie aus der Tabelle 2 zu ersehen ist, entsprechen in diesen Fällen die übrigbleibenden Zn-Mengen den Genauigkeitsansprüchen der Analyse.

Wenn wir die Gleichung (4) auf $^1/_2$ Mol. H_2SO_4 anwenden, so bekommen wir, dafs in der mit H_2S gesättigten Lösung noch 0.049 g Zn pro Liter in Lösung bleiben; dieser Wert nähert sich demjenigen, welchen wir erhalten haben durch Auflösung der Zinkblende in mit H_2S gesättigten $^1/_2$ Mol. H_2SO_4.

Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit und des falschen Gleichgewichtes $ZnSO_4 + H_2S \longrightarrow ZnS + H_2SO_4$.

Schon die ersten Versuche über die Fällung des Zinksulfides mit Schwefelwasserstoff (S. 300) beweisen deutlich, dafs die Reaktion in Endstadien, wo die Säurekonzentration stark vorwaltet, immer langsamer wird. Es wurden nun Versuchsreihen angestellt um die Reaktionsgeschwindigkeit im System $ZnSO_4 + H_2S \longrightarrow ZnS + H_2SO_4$ unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Da eine grofse Anzahl von Analysen auszuführen war, wurde eine volumetrische Zinkbestimmung mittels Ferrocyankalium nach Proust und de Koninck[1] gewählt. Der Titer der K_4FeCy_6-Lösung wurde mit einer empirischen normalen Zn-Lösung (10 g reines Zn pro Liter) bestimmt. Die Bestimmungsweise, welche auch bei der eigentlichen Analyse benutzt wurde, war die folgende. Zu einer abgemessenen Menge Zinklösung, nachdem H_2S durch Kochen vertrieben war, wurde Soda bis zur Neutralisierung der Säure zugesetzt, dann mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert, und K_4FeCy_6 aus der Bürette in Überschufs zugesetzt. Um den Niederschlag $Zn_4Fe_2Cy_{12}$ in $Zn_3K_2Fe_3Cy_{12}$ überzuführen, wurde die Rücktitrierung erst nach 15 Minuten ausgeführt. Nachher wurde aus der Bürette die Zinkgrundlösung zugegossen bis die Tüpfelprobe mit Uranylacetat keine Braunfärbung mehr zeigte. Der Endpunkt der Reaktion läfst sich stets scharf bestimmen. Um sich von der Brauchbarkeit der Methode zu überzeugen, wurden mehrere Kontrollbestimmungen ausgeführt.

I. 0.249 reines ZnO wurde in Überschufs von HCl aufgelöst. Es wurde zur Analyse verbraucht 32.00 ccm K_4FeCy_6 (1 ccm = 0.009137 Zn) und 9.08 ccm Zn (1 ccm = 0.010 Zn)

---

[1] Classen, Ausgewählte Methoden der analyt. Chemie, 1. Bd., S. 340.

Gefunden: 0.2016 g Zn
Berechnet: 0.2001.

II. 0.3954 reines Zink wurde in H_2SO_4 aufgelöst; gefunden wurde 0.3967.

Zur Bestimmung wurden immer 10 ccm bzw. 20 ccm der untersuchten Lösung verwendet. Lösungen, welche weniger als 0.010 Zn pro 10 cm^3 enthielten, wurden gewichtsanalytisch untersucht. Die Ergebnisse sind überall im Zn-Gehalt pro 10 ccm Lösung angegeben.

Die Fällung geschah in dem Gefäfs Fig. 1. Die Proben zur Analyse wurden automatisch herausgenommen. Es wurde ein Druck ausgeübt durch die Zuleitungsrohre für H_2S und die Flüssigkeit strömte durch das Röhrchen *a* auf ein dazu bestimmten Filter. Vom Filtrat wurde die zur Analyse notwendige Menge abgemessen.

Bereits in den ersten Versuchen wurde der mafsgebende Einflufs des schon ausgefällten Sulfids auf die Fällungsgeschwindigkeit konstatiert.

Es sei z. B. folgender Versuchsprotokoll ausgeführt.

Fällung des $^1/_2$ mol. $ZnSO_4$ (10 ccm = 0.327 g Zn).

Nach 0.5 Stunden in 10 ccm 0.280 Zn.
„ 1.5 „ „ „ 0.219 „

Ein Teil der Lösung wurde rasch abfiltriert und in ein anderes Gefäfs gefüllt und dann in der Weise weiter gefällt, dafs nach jeder Zinkbestimmung die Lösung vom Sulfidniederschlag abfiltriert worden ist.

Lösung mit Sulfid		Abfiltrierte Lösung	
nach 3.5^h	0.104 g Zn	nach 3.5^h	0.157 g Zn
5.5^h	0.0376 g Zn	5.5^h	0.0942 g Zn
9.0^h	0.0185 g Zn	9.0 seit der letzten Probe hat sich kein Niederschlag gebildet.	

Nach 5.5 Stunden in der Lösung, von der der Niederschlag immer abfiltriert wurde, blieb circa 3 mal soviel Zn, als bei der parallelen Fällung ohne Abfiltrieren des gebildeten Sulfids. Zuletzt liefs sich das klare Filtrat nicht mehr fällen, erst am nächsten Tag war eine geringe Trübung vorhanden.

Nachdem so der Einflufs des ausgeschiedenen Sulfids auf die nachherige Fällung der Zinksalze erkannt war, wurde die systematische Untersuchung des Einflusses verschiedener analytisch wichtiger Faktoren auf die Fällungsgeschwindigkeit in Angriff genommen. Wie bekannt, bietet die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit in nicht homogenen Systemen beträchtliche Schwierigkeiten, da die Be-

schaffenheit der festen Phase vom allergröfsten Einflufs ist. In unserem Falle hat die feste Phase, d. h. das Zinksulffd ein bedeutendes spezifisches Gewicht und setzt sich rasch ab, so dafs sogar ein starker Strom von H_2S nicht imstande ist, ihn in der Lösung gleichmäfsig zu verteilen; aufserdem ist eine Veränderung des Sulfids während der Fällung nicht ausgeschlossen.[1] In Anbetracht alles dessen können die Ergebnisse nicht so weit untereinander übereinstimmen, dafs es sich lohnen sollte, sie nach den Formeln der chemischen Kinetik umzurechnen. Ich werde mich hier lediglich mit der Anführung der Analysenprotokolle begnügen und die Ergebnisse in graphischen Tabellen wiederzugeben (s. unten). In den Tabellen bedeutet A die ursprüngliche Zn-Konzentration pro 10 ccm Lösung, $A - x$ die Konzentration des Zinkes zurzeit t, t die Dauer der H_2S-Durchleitung in Stunden. Die Versuche wurden im Thermostat bei 25° ausgeführt.

Tabelle 5.

Fällungen in neutralen Lösungen.

$^1/_2$ Mol. $ZnSO_4$ (A = 0.327).

I. t	$A - x$	II. t	$A - x$
0.5	0.246	0.5	0.191
1.5	0.185	1.5	0.097
2.5	0.133		
3.5	0.087	3.5	0.041
4.5	0.058		
6.5	0.0178		
9.5	0.0026		

(Bei II war der H_2S-Strom bedeutend rascher als sonst).

$^1/_4$ Mol. $ZnSO_4$ (A = 0.1635). t	$A - x$	$^1/_8$ Mol. $ZnSO_4$ (A = 0.0817). t	$A - x$
0.5	0.106	0.5	0.008
1.5	0.041	1.5	0.001
2.5	0.023	2.5	0.0006
3.5	0.0035	3.5	0.00013 [2]
4.5	0.0016	4.5	0.00016 [2]
5.5	0.0011		

[1] In Lösungen, in welchen die Fällungsgeschwindigkeit erheblich ist, kompliziert sich noch die Sache dadurch, dafs wenigstens in den ersten Fällungsphasen die Konzentration von H_2S nicht gleich der Sättigungskonzentration sein kann.

[2] Die zwei letzten Proben wurden mit $(NH_4)_2S$ gefällt, der Niederschlag in HNO_3 gelöst, abgedampft und ausgeglüht.

Tabelle 6.

Fällung in sauren Lösungen.

1. $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_{16}$ Mol. H_2SO_4 (A = 0.333: Theoret. 0.327).

t	$A-x$ I.	$A-x$ II.	Bemerkungen:
0.5	I. 0.275	II. 0.257	Im Versuch II war das Volumen der Lösung 3 mal kleiner, und die Geschwindigkeit des H_2S-Stromes rascher, als sonst. Diese Parallelenversuche gehen auseinander viel weniger, als die parallelen Versuche in neutralen Lösungen (s. Tabelle 5).
1.5	0.236	0.210	
2.5	0.200	0.173	
3.5	0.173		

2. $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_8$ Mol. H_2SO_4.

t	$A-x$	Bemerkungen:
0.5	0.294	Der Niederschlag bildete sich erst nach 10 Minuten.
1.5	0.239	
2.5	0.216	
3.5	0.195	
5.75	0.141	

3. $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_4$ Mol. H_2SO_4.

t	$A-x$	Bemerkungen:
0.5	0.330	Der Niederschlag bildete sich erst nach 15 Minuten.
1.5	0.302	
2.5	0.281	
3.75	0.256	

4. $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_2$ Mol. H_2SO_4.

t	$A-x$	Bemerkungen:
1.5	0.333	Nach 1 Stunde war eine schwache Opalescenz zu bemerken.
2.5	0.333	
4.75	0.330	

Die Beziehungen zwischen den Fällungsgeschwindigkeiten und der Konzentrationen der freien Säuren sind aus der Fig. 2 zu ersehen; die Ordinaten geben die $A-x$ in Milligramm und die Abszissen die Zeit in Stunden.

Der Kurvenverlauf weist deutlich auf, dafs bei konstanter Zn-Konzentration die Fällungsgeschwindigkeit erheblich mit der Säurekonzentration sinkt; gleichzeitig wächst die Zeit, welche verstreicht, bevor überhaupt ein Niederschlag erscheint (ich will sie **Induktionszeit** nennen), so dafs in Gegenwart von $^1/_2$ Mol. H_2SO_4 die Reaktion praktisch gar nicht zum Anfang kommt. Nun wissen wir, dafs in $^1/_2$ Mol. H_2SO_4 gesättigt mit H_2S sich nicht mehr als 0.003 Zn pro 10 ccm auflösen kann (wahrscheinlich stellt diese Zahl nur noch eine obere Grenze). Wenn wir diese Tatsachen mit der Erscheinung zusammenstellen, dafs bei 100 mal gröfser Zn-Konzentration die entgegengesetzte Reaktion praktisch gar nicht in Gang gesetzt wird, so wird sich leicht die Analogie mit den an Ni- und Co-Salzen beobachteten Erscheinungen ergeben. Die Fällung von ZnS ist

somit keine reversible Reaktion und es treten dabei deutlich falsche Gleichgewichtszustände zum Vorschein.

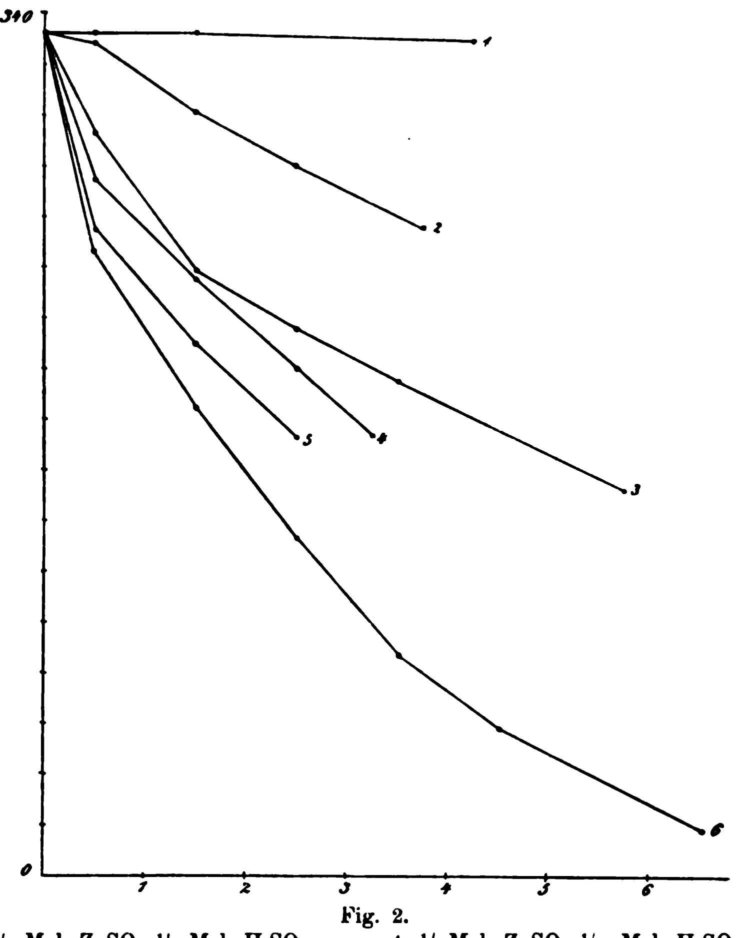


Fig. 2.

1. ½ Mol. $ZnSO_4$·½ Mol. H_2SO_4
2. ½ Mol. $ZnSO_4$·¼ Mol. H_2SO_4
3. ½ Mol. $ZnSO_4$·⅛ Mol. H_2SO_4
4. ½ Mol. $ZnSO_4$·$^1/_{16}$ Mol. H_2SO_4 (I)
5. ½ Mol. $ZnSO_4$·$^1/_{16}$ Mol. H_2SO_4 (II)
6. ½ Mol. $ZnSO_4$

Über den Reaktionsverlauf in verschiedenen konzentrierten Lösungen geben die folgenden Tabellen Auskunft.

Tabelle 7.

Fällung ¼ Mol. $ZnSO_4$ [$A = 0.166$].

¼ Mol. $ZnSO_4$·⅛ Mol. H_2SO_4.		¼ Mol. $ZnSO_4$·¼ Mol. H_2SO_4.	
t	$A - x$	t	$A - x$
0.5	0.145	1.0	0.166
1.5	0.113	2.0	0.160
2.5	0.101	4.25	0.147
3.5	0.085	6.25	0.118
4.5	0.066		

Fällung $^1/_8$ Mol. $ZnSO_4$ [$A = 0.083$].

$^1/_8$ Mol. $ZnSO_4 \cdot ^1/_{16}$ Mol. H_2SO_4.		$^1/_8$ Mol. $ZnSO_4 \cdot ^1/_8$ Mol. H_2SO_4.	
t	$A - x$	t	$A - x$
0.5	0.054	0.5	0.081
1.5	0.037	1.5	0.066
2.5	0.023	2.5	0.053
4.5	0.0066	3.5	0.040
6.5	0.003	5.5	0.0176

Fällung $^1/_{16}$ Mol. $ZnSO_4$ [$A = 0.0409$].

$^1/_{16}$ Mol. $ZnSO_4 \cdot ^1/_{16}$ Mol. H_2SO_4.

t	$A - x$
0.5	0.031
1.0	0.027
2.0	0.0143

In der Fig. 3 ist der Gang der Fällung graphisch dargestellt. Die Ordinaten geben die Zn-Konzentrationen in Prozenten des Anfangswertes an, die Abszissen — die Zeit in Stunden. In Weise können die Fällungsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Anfangskonzentrationen von Zn untereinander verglichen werden.

Wie aus dem Verlauf der Kurven, bei denen das Verhältnis von Zn zur Säure = 1 : 1 ist, zu ersehen ist, sinkt die Fällungsgeschwindigkeit bedeutend mit der absoluten Zunahme der Säurekonzentration: in $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot ^1/_2$ Mol. H_2SO_4 wurde nach fünf Stunden nicht mehr als 1 % gefällt, in $^1/_8$ Mol. $ZnSO_4 \cdot ^1/_8$ Mol. H_2SO_4 aber 80 %. In den Fällen, wo die Reaktion durch H_2SO_4 bedeutend verlangsamt ist, hat die Kurve einen geraden Verlauf ($^1/_8$ Mol. $ZnSO_4 \cdot ^1/_8$ Mol. H_2SO_4), oder ihre Neigung gegen X-Achse nimmt zu ($^1/_4$ Mol. $ZnSO_4 \cdot ^1/_4$ Mol. H_2SO_4); mit anderen Worten ungeachtet der Abnahme der Zn-Konzentration und der Zunahme der Säurekonzentration bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit konstant oder nimmt sogar zu. Dieser für autokatalytische Reaktionen charakteristische Zuwachs ist wohl durch die Wirkung des gefällten Zinksulfids verursacht, dessen Menge fortwährend zunimmt. Wenn aber in den Endstadien der Fällung die Konzentration der Säure bedeutend gröſser wird im Vergleich mit den stets abnehmenden Konzentrationen von Zn, die Menge des ZnS aber fast unverändert bleibt, dann, entsprechend unseren Voraussetzungen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab, wie dies aus der Kurve $^1/_8$ Mol. $ZnSO_4 \cdot ^1/_{16}$ Mol. H_2SO_4 zu erblicken ist.

Um die Einwirkung von ZnS und anderer Stoffe auf die Fällungs-

schwindigkeit näher kennen zu lernen, ist eine Versuchsreihe an-
estellt mit der Lösung $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_2$ Mol. H_2SO_4, welche wie
ehrfach beobachtet wurde, binnen mehrerer Stunden praktisch

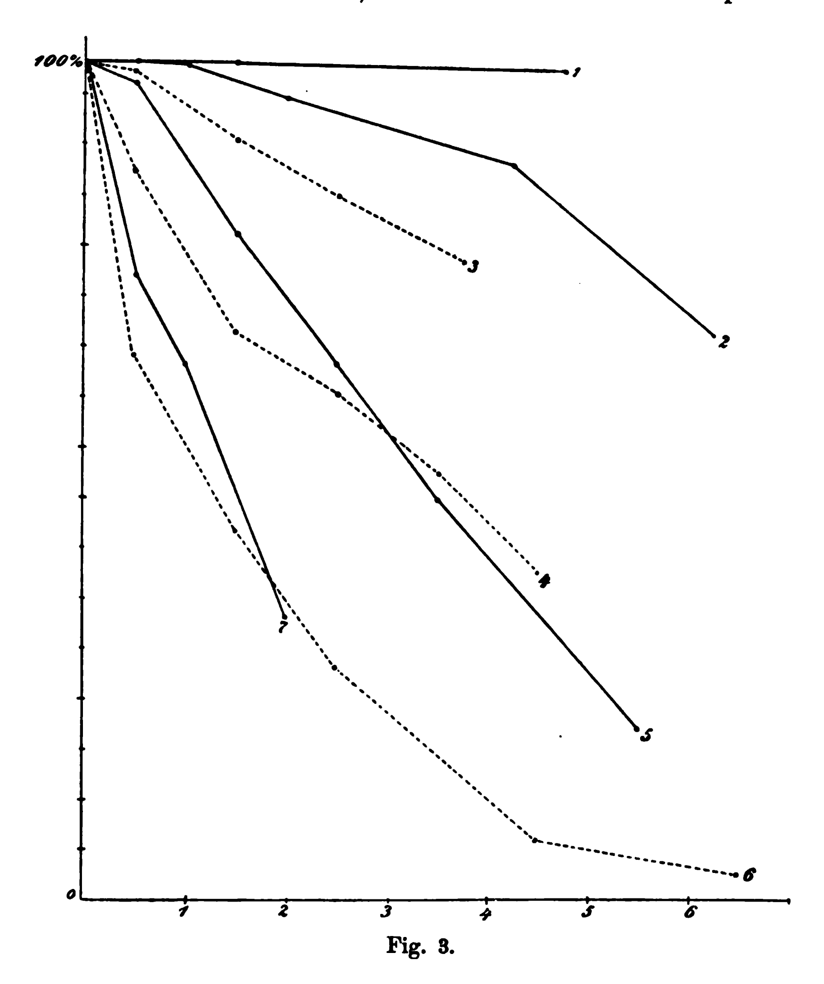


Fig. 3.

$^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_2$ Mol. H_2SO_4
$^1/_4$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_4$ Mol. H_2SO_4
$^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_4$ Mol. H_2SO_4
$^1/_4$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_8$ Mol. H_2SO_4

5. $^1/_8$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_8$ Mol. H_2SO_4
6. $^1/_8$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_{16}$ Mol. H_2SO_4
7. $^1/_{16}$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_{16}$ Mol. H_2SO_4

cht mehr fällbar ist. Um sich zu vergewissern, ob etwa ZnS an
d für sich keine gröfsere Menge $ZnSO_4$ absorbieren kann, wurde
nS mit neutralen und sauren Lösungen von $ZnSO_4$ längere Zeit
handelt, und das Titer der Zinklösung von Zeit zu Zeit bestimmt.

Tabelle 8.

9 g ZnS und 50 ccm Lösung.

Neutrale Lösung $A = 0.609$ Zn.		$^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_2$ Mol. H_2SO_4 $A = 0.327$.	
t	$A-x$	t	$A-x$
0.5	0.608	0.5	0.327
16	0.602	16	0.324

Die Absorption des $ZnSO_4$ durch ZnS ist also so klein, dafs sie für die uns hier interessierenden Erscheinungen ohne Belang ist.

Jedenfalls war jeder der zu untersuchenden Stoffe zuerst längere Zeit mit der Lösung $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_2$ Mol. H_2SO_4 digeriert, dann wurde die Lösung abgegossen, durch eine neue ersetzt, und nun erst zur Fällung mit H_2S geschritten.

Tabelle 9.

Fällung $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_2$ Mol. H_2SO_4 in Gegenwart von Katalysatoren.
$A = 0.333$ (theoret. 0.327).

Katalysator: 18 g frisch gefällten ZnS.			18 g ZnS (3 Tage alt).		
	t	$A-x$		t	$A-x$
1.	0.5	0.274	2.	0.5	0.288
	1.5	0.223		1.5	0.271
	2.5	0.188		2.5	0.244
	3.5	0.154		3.5	0.220
	4.5	0.137		4.5	0.187

Katalysator: 16 g ZnS, ausgeglüht im Roseschen Tiegel.			4.5 g frisches ZnS.		
	t	$A-x$		t	$A-x$
3.	0.5	0.321	4.	0.5	0.308
	1.5	0.309		1.5	0.295
	2.5	0.292		2.5	0.284
	3.5	0.274		4.5	0.263

Katalysator: 9.0 g CuS.			Katalysator: 9.5 g CuS.		
	t	$A-x$		t	$A-x$
5a.	1.2	0.272	5b.	1.0	0.196
	3.25	0.100		3.5	0.142

Katalysator: 5.5 g CdS.

	t	$A-x$
6.	1.0	0.318
	2.0	0.300
	3.0	0.287

Katalysator: Kieselsäuregel aus 20 g $Na_2SiO_3.6\,H_2O$.

	t	$A-x$		t	$A-x$
7a.	1.5	0.270	7b.	5.0	0.180
	4.6	0.235			

Fig. 4 stellt den Fällungsverlauf graphisch dar. Die Ordinaten bezeichnen die Werte von $A - x$, die Abszissen die Zeit in Stunden.

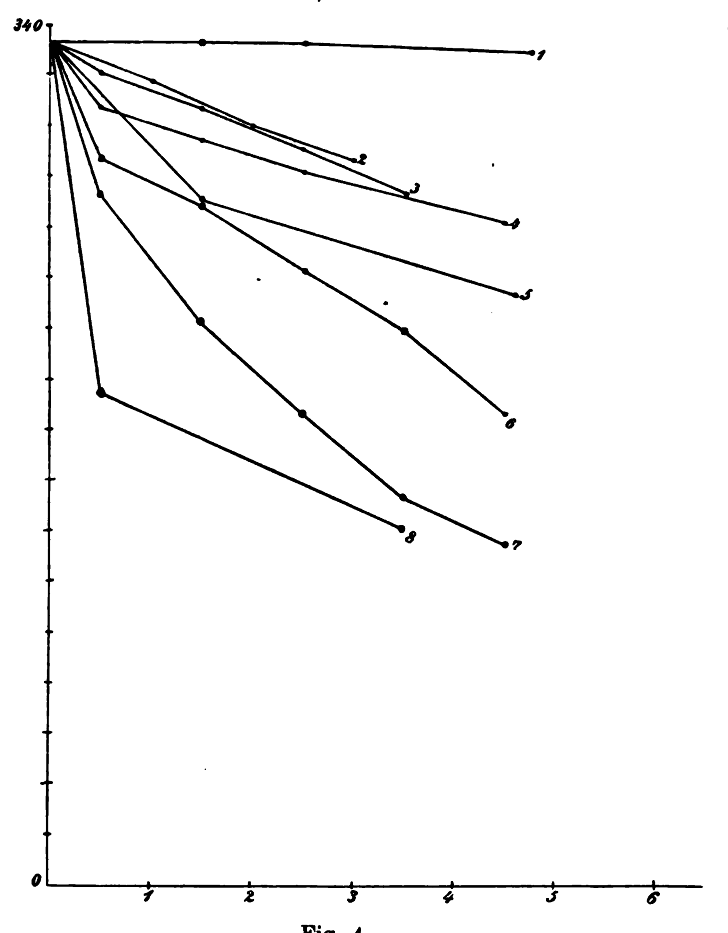


Fig. 4.

1. $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_2$ Mol. H_2SO_4
2. $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_2$ Mol. H_2SO_4 + 5.5 g CdS
3. $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_2$ Mol. H_2SO_4 + 16 g ZnS ausgeglüht
4. $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_2$ Mol. H_2SO_4 + 4.5 g ZnS
5. $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_2$ Mol. H_2SO_4 Kieselsäuregel
6. $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_2$ Mol. H_2SO_4 + 18 g ZnS (alt)
7. $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_2$ Mol. H_2SO_4 + 18 g ZnS (frisch)
8. $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_2$ Mol. H_2SO_4 + 9.5 g CuS.

Wie aus Kurvenlauf im Vergleich mit der Fällungskurve der reinen Lösung $^1/_2$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^1/_2$ Mol. H_2SO_4 zu ersehen ist, wird durch die zugesetzten Stoffe die Fällung stark beschleunigt. ZnS im Roseschen Tiegel geglüht, beschleunigt die Fällung viel weniger

als das frisch dargestellte Sulfid; schon nach 3 tägigem Stehen nimmt die Aktivität des ZnS sichtlich ab. Ähnlich wie ZnS wirken auch andere Sulfide CdS, CuS, das letztere sogar stärker als ZnS.[1] Die katalytische Wirkung von CdS und CuS erklärt die Tatsache, dafs, wenn man mit H_2S Cd- und Cu-Salze in Gegenwart von Zn fällt, auch in stark sauren Lösungen immer etwas Zn mitgefällt wird.[2] Aufser den Sulfiden auch Kieselsäuregel wirkt beschleunigend auf die Fällung.[3] Da im letzteren Falle jede chemische Umsetzung ausgeschlossen werden mufs, so dürfen wohl die katalyschen Wirkungen der obengenannten Stoffe in erster Linie den Oberflächenwirkungen zugeschrieben werden.

Es wurde oben erwähnt, dafs in angesäuerten Lösungen erst nach einer gewissen Zeit (wir werden sie Induktionszeit nennen) sich der Niederschlag zu bilden anfängt. Die Induktionszeit wächst schnell mit der Konzentration der Säure.

Es ist von gröfster Wichtigkeit, die Grenze dieses falschen Gleichgewichtszustandes zu bestimmen. Zu diesem Zwecke habe ich Beobachtungen angestellt über die Dauer der Induktionszeit in Abhängigkeit von der Säurekonzentration. Es wurden in kleine Reagensröhrchen mit je 10 ccm Lösung gefüllt, durch ein enges Röhrchen ein rascher Strom von H_2S bei 25° durchgeleitet und dann wurde die Zeit notiert von Anfang der Durchleitung bis zum Auftreten einer Opalescenz von bestimmter normaler Intensität (als Normale wurde eine sehr schwache Emulsion vom Kölnischen Wasser benutzt). Die Beobachtung wurde ausgeführt mit blofsem Auge senkrecht zur Richtung des einfallenden Lichtes auf dunklem Hintergrunde.

Die Tabelle 10 enthält die Ergebnisse als Mittelwerte aus mehreren Beobachtungsreihen. Ich habe auch die Zeit des Auftretens eines deutlichen Niederschlages notiert.

In den Fällen, wo das ZnS erst nach einer längeren Zeit zu

---

[1] Eine Umsetzung zwischen CdS und CuS und der Zn-haltigen Lösung ist ausgeschlossen, da diese Sulfide weniger löslich sind als ZnS, und dementsprechend werden sie aus neutralen Lösungen durch ZnS gefällt, wie von SCHÜRMANN, *Lieb. Ann.* 249, 326, bereits nachgewiesen worden ist.

[2] FRESENIUS, Anleitung zur quant. Analyse I, S. 599, 6. Aufl.

[3] Dafs Siliciumhydroxyd auf die Fällung stark saurer Lösungen einen Einflufs ausübt, folgt auch aus einem unten S. 318 beschriebenen Versuch. Eine Lösung von $^1/_{16}$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^{20}/_{16}$ H_2SO_4 (pro 10 ccm — 0.0409 Zn) wurde mit H_2S gesättigt und in zugeschmolzenen Röhren $2^1/_2$ Monat aufbewahrt. Es hatte sich kein Niederschlag gebildet, während in Gegenwart von Kieselsäuregel nur folgende Zn-Menge in Lösung blieben: I. 0.0318, II. 0.0350 pro 10 ccm.

Tabelle 10.

		$^1/_{16}$Mol. H_2SO_4	$^2/_{16}$Mol. H_2SO_4	$^3/_{16}$Mol. H_2SO_4	$^4/_{16}$Mol. H_2SO_4	$^6/_{16}$Mol. H_2SO_4	$^8/_{16}$ Mol. H_2SO_4
$^1/_2$ Mol. $ZnSO_4$	Auftreten der Opalescenz nach	15″	54″		3′ 30″	10′ 30″	winziger Niederschlag nach Verlauf 1 Stunde
	Bildung des Niederschlags nach	35″	1′ 25″		5′ 40″	19′	
$^1/_4$ Mol. $ZnSO_4$	Opalescenz nach		1′ 40″		12′		
	Niederschlag nach		2′ 20″		23′		
$^1/_{16}$ Mol. $ZnSO_4$	Opalescenz nach	1′ 40″	6′	17′			
	Niederschlag nach	2′ 50″	12′	27′			

fällen fängt, läfst sich dieser Moment nicht bestimmen, da keine Opalescenz mehr entsteht, sondern an den Wänden des Gefäfses sich langsam ein Niederschlag bildet. Wie aus der Tabelle 10 zu ersehen ist, wächst die Induktionszeit sehr schnell mit der Zunahme der Säurekonzentration und der Abnahme der Konzentration von Zn.

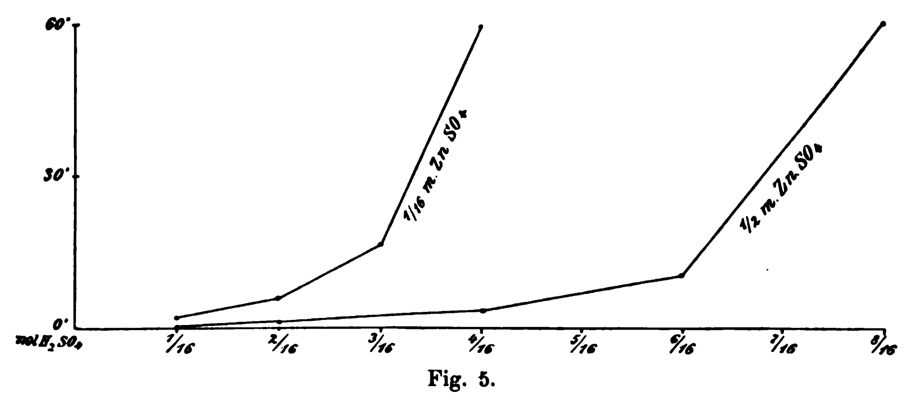


Fig. 5.

Die diesbezüglichen Verhältnisse sind in der Fig. 6 verzeichnet, wo die Ordinaten die Induktionszeit in Minuten und die Abscissen die Konzentration von H_2SO_4 in Mol. pro Liter bezeichnen.

Um sich zu überzeugen, ob sich mittelst steigender Konzentration der freien Säure die Grenze bestimmen läfst, wo die Fällung vollkommen aufhört, habe ich auf längere Zeitdauer Versuche ange-

stellt mit einer Lösung von $^1/_{16}$ Mol. $ZnSO_4$ + $n/_{16}$ Mol. H_2SO_4 (n = 0... 32). Je 10 ccm der untersuchenden Lösungen wurden in Röhren angefüllt. Die Röhren waren vorher mit konzentrierter HCl und Kaliumpermanganat gewaschen, um die Verunreinigung der Wände zu entfernen, da dieselben einen deutlichen Einfluſs auf das Auftreten des Niederschlages ausüben. Nach Sättigung mit H_2S wurden die zugeschmolzenen Röhren $2^1/_2$ Monate bei Zimmertemperatur während der Sommerferien stehen gelassen. Bei vollständiger Fällung wurde in dem Falle von $^1/_{16}$ Mol. $ZnSO_4$ die Konzentration von H_2S beinahe auf 50 % herabsinken.

In der Röhre mit $^1/_{16}$ $ZnSO_4 \cdot {}^6/_{16}$ H_2SO_4 war der Niederschlag nach einigen Tagen entstanden und bedeckte vollkommen die Gefäſswände. In den saureren Lösungen hatte sich weniger Niederschlag gebildet. Der Niederschlag war kompakt und fest an der Gefäſswand haftend. Nach $2^1/_2$ Monaten wurde der Röhreninhalt analysiert. Die Werte I und II der Tabelle 11 bezeichnen den Gehalt an Zn: $A - x$, d. h. die Menge Zn in Lösung pro 10 ccm in zwei paralellen Proben. Die ursprüngliche Zn-Konzentration in 10 ccm war 0.0409 g. Nach weiteren $2^1/_2$ Monaten wurde eine zweite Versuchsreihe analysiert.

Tabelle 11.

A = 0.0409 g Zn.

$^1/_{16}$ Mol. $ZnSO_4$	$^6/_{16}$ Mol. H_2SO_4	$^8/_{16}$ Mol. H_2SO_4	$^{10}/_{16}$ Mol. H_2SO_4	$^{12}/_{16}$ Mol. H_2SO_4	$^{14}/_{16}$ Mol. H_2SO_4	$^{16}/_{16}$ Mol. H_2SO_4	$^{20}/_{16}$ Mol. H_2SO_4
nach $2^1/_2$ Mon.	I 0.0014 II 0.0016	I 0.0018 II 0.0022	0.0030	I 0.0138 II 0.0048	I 0.0200 II 0.0240	I 0.0300 II 0.0286	
nach 5 Monat.	0.0010		0.0032	0.0074	0.0168	0.0214	I 0.0392 II 0.0390

Tabelle 11 zeigt, daſs die Lösung $^1/_{11}$ Mol. $ZnSO_4 \cdot {}^6/_{16}$ Mol. H_2SO_4, in welcher ein deutlicher Niederschlag erst nach mehreren Tagen entstanden war, sich nach längerer Zeit bis zu einem sehr hohem Betrage fällen lieſs, obwohl die Konzentration von H_2S zuletzt bis zur Hälfte sinken muſste, und die Konzentration von H_2SO_4 um 17 % des ursprünglichen Wertes gestiegen war. Nach $2^1/_2$ Monaten war in $^{20}/_{16}$ Mol. H_2SO_4 kein deutlicher Niederschlag zu sehen, er trat erst nach 5 Monaten äuſserst spärlich auf; sein Gehalt an Zn war 0.0018. Die Proben mit $^{24}/_{16}$ Mol. H_2SO_4 bis $^{32}/_{16}$ Mol. H_2SO_4 waren auch nach 5 monatlichem Verweilen keineswegs zum Anfang

der Fällung gebracht: es hat sich kein Niederschlag in diesen Proben gebildet.

Somit haben wir hier mit einer aufserordentlichen Verlangsamung der Reaktion zu tun, welche nur schwach beschleunigt wird unter dem Einflufs des sich bildenden ZnS (infolge seiner geringen Menge und kompakten Gefüges). Die in zwei Versuchen unter identischen Bedingungen erhaltenen Werte für $^{10}/_{16}$ und $^{12}/_{16}$ Mol. H_2SO_4 weichen stark auseinander, denn die Erhaltung übereinstimmender Zahlenwerte bei Behebung labiler Zustände von so vielen Umständen beeinflufst wird, dafs sie öfters gar nicht realisierbar ist. Der Niederschlag bildete sich überall ausschliefslich an den Wänden oder auf dem Meniskus zwischen der Flüssigkeit und dem Gasraum. Der Verlauf der Reaktion bietet somit viel Ähnlichkeit mit den Erscheinungen, welche an Gassystemen beobachtet werden. Der falsche Gleichgewichtszustand, welcher während der Induktionszeit besteht, wird durch die katalytische Einwirkung der Gefäfswände aufgehoben.

Wenn wir diese Tatsachen vergleichen mit den von Baubigny an Ni- und Co-Salzen beobachteten Erscheinungen,[1] so finden wir eine vollkommene Analogie, nur ist die Induktionsdauer für Zn-Salze viel gröfser, als für Ni- und Co-Salze. Aus einigen Angaben Baubigny läfst sich z. B. berechnen, dafs für $^1/_{20}$ Mol. $NiSO_4 \cdot ^1/_{20}$ Mol. H_2SO_4 die Induktionszeit circa 3 Monate dauern würde, für eine entsprechende Lösung von $ZnSO_4$ kaum 1—2 Minuten. Die drei Metalle bilden eine Reihe mit wachsenden Induktionszeiten: Zn, Co, Ni; der Unterschied in der Induktionszeit zwischen Zn einerseits und Ni und Co zweiterseits ist bedeutend gröfser, als der zwischen Ni und Co. Die Trennung des Zn von Ni und Co in saurer Lösung mittelst H_2S[2] beruht somit nicht auf einem Unterschiede in den Gleichgewichtszuständen, sondern in den Induktionszeiten.

Zusammenfassung.

1. Es bestehen keine hinreichende Gründe, um die verschiedenen Zinksulfide als bestimmte Hydrate aufzufassen. Dieselben werden viel mehr entsprechender als Absorptionsverbindungen aufgefafst.

2. Es wurde die Löslichkeit von αZnS und βZnS in H_2SO_4 bei verschiedenen Säurekonzentrationen untersucht. Das βZnS ist in verdünnten Säuren etwa 4.6 mal mehr löslich als αZnS.

---

[1] *Compt. rend.* **94**, **95**.

[2] Treadwell, Anal. Chemie, 4. Aufl., 2. Bd., S. 115—119.

3. Die Fällungsgeschwindigkeit des ZnS sinkt stark mit Zunahme der Säurekonzentration; paralell damit wächst die Induktionszeit, indem zuletzt die sauren Lösungen nicht mehr gefällt werden können. Somit ist die ZnS-Fällung ein irreversibler Vorgang mit hartnäckig bestehenden falschen Gleichgewichtszuständen. Diese falschen Gleichgewichte werden unter der Einwirkung der Gefäfswände, ebenso wie gewisser Stoffe, wie ZnS, CdS, CuS, Kieselsäuregel aufgehoben.

4. Die Trennung des Zn von Ni und Co in saurer Lösung mit H_2S beruht nicht auf einem Unterschiede in Gleichgewichtszuständen, sondern in den Induktionszeiten.

Diese Untersuchung wurde am II. Chem. Laboratorium der Krakauer Universität ausgeführt. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, dem Direktor desselben, Herrn Prof. J. Schramm, ebenso wie Herrn Privatdozent Dr. Ludwik Bruner, auf dessen Anregung die Untersuchung ausgeführt worden ist, meinen Dank auszusprechen.

Krakau, II. Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juli 1907.



Fig. 1.
Borosilicatkron O 802



Fig. 2.
Prismenkron O 3832.



Fig. 3.
Borosilicatkron O 3453.

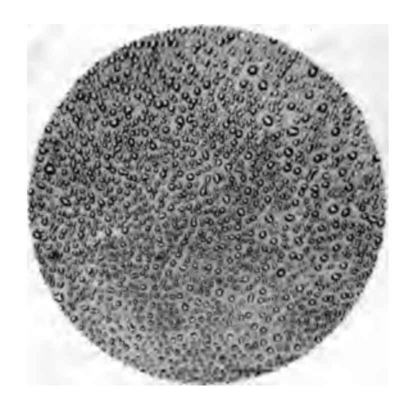


Fig. 4.
Silicatkron O 60.

Mylius.

Graph. Institut Julius Klinkhardt Leipzig

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig)



Über das elektrochemische Verhalten des Goldes und seine Passivität.[1]

Von

ALFRED COEHN und CARL LUDWIG JACOBSEN.

Mit 11 Figuren im Text.

I. Elektrochemisches Verhalten wechselwertiger Metalle.

Wenn ein Metall, welches Ionen von mehreren Wertigkeitsstufen bilden kann, $\overset{(m+)}{M}$ und $\overset{(n+)}{M}$, in Berührung mit der Lösung eines seiner Salze gebracht wird, so mufs sich durch Ablauf des Vorganges $n\overset{(m+)}{M} + (m - n)M \rightleftarrows m\overset{(n+)}{M}$ in der einen oder anderen Richtung ein Gleichgewicht einstellen.

Bei der elektrolytischen Abscheidung werden die Ionen der beiden Wertigkeitsstufen nur dann im Verhältnis der Gleichgewichtskonzentration beteiligt sein, wenn die Bedingungen für ihre Nachlieferung die gleichen sind, so dafs die durch Abscheidung entfernten für beide Wertigkeitsstufen mit derselben Geschwindigkeit wieder ergänzt werden.

Diese Ergänzung kann durch zwei in ihrem Wesen verschiedene Vorgänge erfolgen: durch Hinzuwanderung bei den einfachen, durch Zerfall bei den komplexen Ionen. Da aber nicht nur die Geschwindigkeiten der Diffusion, sondern auch die des Komplexzerfalles[2] sehr verschieden sein können, so bildet auch dann, wenn nur einfache oder nur komplexe Ionen vorhanden sind, die Abscheidung in der Gleichgewichtskonzentration nicht die Regel, sondern einen Ausnahmefall. Meist erfolgt die Abscheidung praktisch nur in der einen oder der anderen Wertigkeitsstufe. So läfst sich

[1] Vergl. die Dissertation von CARL LUDWIG JACOBSEN, Göttingen 1907.

[2] F. KRÜGER, *Zeitschr. phys. Chem.* **45** (1903), 1. — LE BLANC u. SCHICK, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 213.

beim Kupfersulfat wohl eine erhebliche Anreicherung mit Cuprosalz herstellen, aber die elektrolytische Abscheidung erzielt keinen entsprechenden Mehrbetrag an Metall über das Cupriäquivalent hinaus, was von ABEL[1] darauf zurückgeführt wird, dafs das Cuprosalz komplex ist. Analoges ist beim Quecksilber von ABEGG und SHUKOFF[2] festgestellt worden.

Findet man nun aber Lösungen, in welchen die Nachlieferungsbedingungen für beide Ionenarten einander nahe kommen, so müssen daraus die Ionen im Gleichgewichtsverhältnis sich abscheiden können. Und wenn aufserdem die Einstellung des Gleichgewichtes nur sehr träge geschieht, so mufs die Abscheidung in beliebigem Verhältnis erfolgen können, je nachdem man die Lösung durch Mischen von Salzlösungen der einen und anderen Wertigkeitsstufe herstellt. Als eine solche Lösung, aus welcher sich Kupfer je nach dem Gehalt an Cupri- und Cuprosalz zwei- bis einwertig abscheiden läfst, ist von COEHN und LENZ[3] diejenige des komplexen Natriumcuprochlorid bzw. Natriumcuprichlorid untersucht worden.

Ähnliches stellte E. WOHLWILL[4] in seiner ausgezeichneten Untersuchung über die Elektrolyse des Goldchlorids fest. Es fand dabei die methodische Goldabscheidung in so wechselnden Verhältnissen, dafs er mit Recht den Satz aussprechen konnte: „Wenn FARADAY seine Untersuchungen auf Lösungen solcher Art, wie die $AuCl_3$-Lösung ist, beschränkt hätte, würde er nie zur Erkenntnis seines Gesetzes gelangt sein.“ —

Bei den in Betracht gezogenen Vorgängen ist bisher lediglich der eine Faktor der elektrischen Energie, über den allein das FARADAYsche eine Aussage gibt, beachtet worden. Es soll nun im folgenden untersucht werden, inwieweit das Studium des anderen Faktors, d. i. in diesem Falle der Zersetzungsspannung die Kenntnis von den Vorgängen bei der Elektrolyse von Metallen mit wechselnder Valenz, insbesondere des Goldes, zu fördern vermag.

II. Kathodische Vorgänge in Goldlösungen.

Die Strom-Spannungskurve ergibt einen besonders scharf ausgeprägten Knickpunkt bei dem Auftreten einer neuen festen Phase an der Elektrode, also bei der Metallabscheidung. Und zwar zeigt sich,

[1] ABEL, *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 361.
[2] ABEGG und SHUKOFF, *Z. f. Elektrochem.* **12** (1906), 457.
[3] COEHN und LENZ, *Z. f. Elektrochem.* **2** (1895), 25.
[4] E. WOHLWILL, *Z. f. Elektrochem.* **4** (1898), 379.

wenn ein einwertiges Metall in Lösung vorhanden ist oder ein solches mehrwertiges, welches allein in einer Wertigkeitsstufe existiert (z. B. Zink), nur ein Knickpunkt in der kathodischen Zersetzungskurve. Für den Fall aber, daſs das Metall in zwei Wertigkeitsstufen in Lösung bestehen kann, werden mehrere Unstetigkeiten in der Zersetzungskurve gefunden, so beim Kupfer[1] und beim Quecksilber.[2] Als Deutung dieser Erscheinung gibt Bose an, daſs beim ersten Knickpunkte das einwertige, beim zweiten das zweiwertige Ion entladen wird; Abel[3] schreibt den ersten Knickpunkt einer Abladung des zweiwertigen zum einwertigen und den zweiten der völligen Entladung zu; Förster[4] endlich stimmt mit den genannten Forschern darin überein, daſs der erste Knickpunkt der niederen Wertigkeitsstufe angehört, ist aber der sehr einleuchtenden Ansicht, daſs hier in jedem Falle derjenige Vorgang erfolgt, welcher das ganze System dem Gleichgewichte zuführt: bei einer Übersättigung an einwertigen Ionen also ihre Entladung zu Metall, der Vorgang welchen Bose betont, im entgegengesetzten Falle ihre Entstehung durch Abladung höherwertiger Ionen, der Vorgang, welchen Abel meint.

Läſst sich nun eine Lösung finden, in welcher praktisch nur die Ionen der geringeren Wertigkeitsstufe vorhanden sind, so kann diese nur einen einzigen kathodischen Knickpunkt aufweisen, da hier

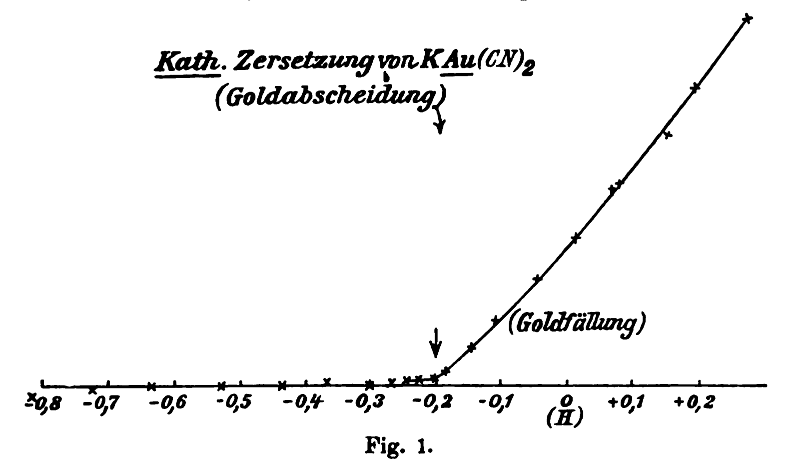


Fig. 1.

[1] Bose, *Z. f. Elektrochem.* **4** (1898), 355. — Coehn u. Dannenberg, *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 609. — Heiberg, *Z. f. Elektrochem.* **9** (1903), 137.
[2] Coehn und Dannenberg, l. c.
[3] Abel, *Z. f. Elektrochem.* **9** (1903), 268.
[4] Förster, *Z. f. Elektrochem.* **10** (1904), 737.

nur ein Vorgang, die Entladung des einwertigen Ions zu Metall möglich ist. Eine solche Lösung ist die des Kaliumgoldcyanids $KAu(CN)_2$. Die Elektrolyse zeigt, dafs daraus das Gold quantitativ als einwertig abgeschieden wird. Dementsprechend weist die kathodische Zersetzungskurve nur einen Knickpunkt auf:[1]

Verwendet wurde eine gesättigte (14%ige) Lösung. Die als Kathode dienende Platinspitze wurde oberhalb des Knickpunktes von —0.2 Volt mit Gold überzogen, während bei negativerem Potential keine Goldabscheidung erfolgte.

Wird nun in gleicher Weise die Lösung eines Goldsalzes mit dreiwertigen (wie im vorigen Falle komplexen) Goldionen untersucht, so ergibt sich das folgende Bild:

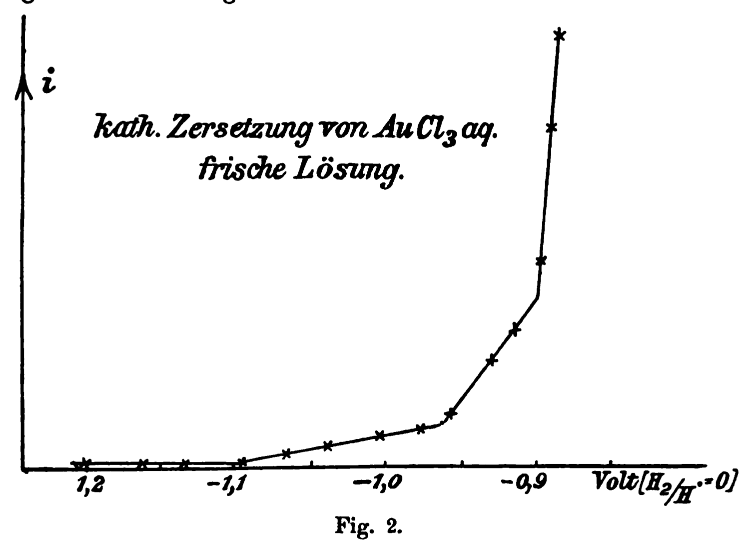


Fig. 2.

Die Zersetzungskurve, die bei Verwendung einer frischen normalen $AuCl_3$-Lösung erhalten wurde, hatte drei Knickpunkte. Der erste Anstieg begann bei ca. —1.1 Volt/H_2, ein zweiter Knickpunkt war bei —0.965 und ein dritter bei —0.90 Volt/H_2. Bei mehrmaliger Wiederholung dieser Aufnahme in derselben Lösung zeigte es sich, dafs die Abszisse des ersten Knickpunktes sich änderte, und zwar von —1.1 nach — 1.0 zu wanderte. Er trat nach einigen Versuchen erst bei —1.05, schliefslich bei —1.0 Volt auf. Gleichzeitig scheint der zweite Knickpunkt sich ein wenig im entgegengesetzten Sinne, wenn auch nicht soviel, zu verschieben; er ver-

[1] Die Einzelheiten der Versuchsanordnung siehe bei Carl Jacobsen, S. 13.

änderte sein Potential von —0.965 bis —0.985 Volt, so daſs der erste und zweite Punkt sich näherten und schlieſslich fast zusammenfielen. Der dritte Knickpunkt bei ca. —0.905 Volt blieb konstant und wurde um diesen Wert nur wenig schwankend reproduzierbar erhalten.

Die in der Fig. 3 gezeichneten Kurven I, II, III und IV wurden in ein und derselben Lösung aufgenommen. Bei I war

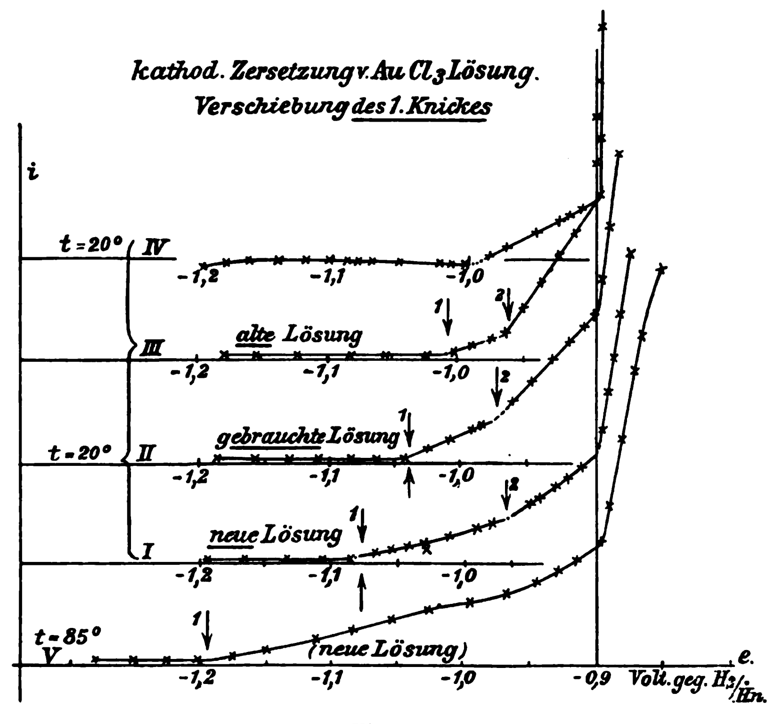


Fig. 3.

die Lösung erst frisch dargestellt worden, bei II schon einige Male zur Aufnahme von Kurven benutzt, und Kurve III und IV wurden dann erhalten, als die Lösung auſserdem eine ganze Nacht in Berührung mit metallischem Golde gestanden hatte. Nr. V ergab sich in einer frischen Lösung, die auf 85° erhitzt war.

Aus der hieraus erkennbaren Abhängigkeit des ersten Knickpunktes von dem Zustande der Lösung läſst sich ein Schluſs auf die Art des Vorganges, dessen Eintritt er anzeigt, ziehen. In frischer $AuCl_3$-Lösung befinden sich noch keine Auroionen; da

diese im Gleichgewicht aber vorhanden sein müssen, werden sie durch die Elektrolyse gebildet werden, nach dem Vorgange:

$$Au^{\cdot\cdot\cdot} + 2\ominus = Au^{\cdot}.$$

Dieser Vorgang wird um so leichter bewirkt, je weniger Auroionen schon vorhanden sind; deshalb liegt der Knickpunkt in frischen, $Au^{\cdot}$-freien Lösungen bei negativerem Potential als in schon gebrauchten. Bei erreichtem Gleichgewicht wird der Vorgang und und mit ihm der Knickpunkt ganz verschwinden müssen; dieses ist in der Kurve III in Fig. 3 fast, bei IV ganz erreicht. Bei erhöhter Temperatur befinden sich im Gleichgewicht die Auroionen in gröfserer Konzentration; der Vorgang, der sie bildet, findet hier also leichter statt; infolgedessen beginnt die Kurve eher zu steigen (Kurve V).

Während sich so die Deutung des ersten Knickpunktes aus den Messungen der Zersetzungsspannung bei Variation der Versuchsbedingungen allein ergibt, ist für die Deutung der anderen Knickpunkte die Elektrolyse mit konstant gehaltenem Potential unterhalb und oberhalb jener Punkte heranzuziehen. Es wurde die abgeschiedene Goldmenge mit der im Nernst-Farupschen Silbervoltmeter[1] abgeschiedenen Silbermenge verglichen. Anoden- und Kathodenflüssigkeit waren nur durch einen engen Heber verbunden. Die Elektrolysen oberhalb des dritten Knickpunktes ergaben:

(S. Tabelle 1, S. 327.)

Diese Versuche beweisen übereinstimmend, dafs über dem dritten Knickpunkt das Gold mit dem genauen Äquivalent der dreiwertigen abgeschieden wird. Die Differenz der gefundenen und berechneten Gewichtszunahme ist in allen Fällen weniger als 1 % und höchstens 0.6 mg in einem einzigen Fall, übersteigt also nicht die möglichen Wägungsfehler. Der aus sieben Versuchen erhaltene Mittelwert unterscheidet sich von dem berechneten um 0.1 %.

Hiermit sind die Ergebnisse der Elektrolysen zu vergleichen, die bei Potentialen unter dem dritten Knickpunkt ausgeführt wurden:

(S. Tabelle 2, S. 327.)

Man erkennt, dafs hier stets mehr Gold an der Kathode niedergeschlagen ist, als sich aus der abgeschiedenen Silbermenge berechnet, wenn man das Auriäquivalent zugrunde legt. Die Tabelle

[1] Nernst-Farup, *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902), 569.

Tabelle 1.

	I. Kathoden-potential $[H_2/H^{\cdot}$ n. = 0] Volt	II. Nieder-schlag im Silbervolta-meter in g	III. Goldniederschlag ber. für Au^{III} in g	IV. gef. in g	V. Differenz	VI. Äquival. statt 65.73 in g	VII. Wertig-keit gef. in g
1	−0.890→0.880	0.0418	0.0254	0.0256	+0.0002 g 0.8 %	66.18	2.98
2	−0.875→0.795	0.2260	0.1376	0.1377	+0.0001 g 0.1 %	65.76	3.00
3	−0.870→0.800	0 0785	0.0478	0.0480	+0.0002 g 0.4 %	66.00	2.99
4	−0.855→0.825	0.0650	0.0395	0.0392	−0.0003 g 0.8 %	65.09	3.03
5	−0.835→0.785	0.1099	0.0669	0.0663	−0.0006 g 0.9 %	65.11	3.03
6	−0.820→0.750	0.0771	0.0470	0.0471	+0.0001 g 0.2 %	65.98	2.99
7	−0.785→0.765	0.1079	0.0657	0.0655	−0.0002 g 0.3 %	65.52	3.01
	Potential > −0.9 also über dem 3. Knickpunkt					65.66 im Mittel statt 65.73	drei-wertig (3.003)

liefert weiter das interessante Ergebnis, daſs die prozentische Abweichung der gefundenen Gewichtszunahmen von der berechneten und damit auch das scheinbare Äquivalentgewicht, mit dem das Gold abgeschieden wurde, unter dem 3. Knickpunkt um so gröſser ist, je höher (weniger negativ) das Potential war, das am Beginn und während des gröſsten Teiles der Elektrolyse an der Kathode

Tabelle 2.

	I. Kathoden-potential Volt gegen $H_2/H^{\cdot}$ norm.	II. Ag im Volta-meter in g	III. Goldabscheidung ber. Au^{III} in g	IV. gef. in g	V. Differenz in g	VI. in %	VII. Äquival.-Gew. gef. statt 65.73 in g	VIII. Wertig-keit gef. in g
1	**−0.990**→0.935	0.01370	0.00834	0.00855	+0.00021	(+ 2.5)	67.36	2.93
2	**−0.985**→0.930	0.00940	0.00573	0.00605	+0.00032	(+ 5.6)	69.47	2.84
3	**−0.970**→0.930	0.00355	0 00216	0.00230	+0.00014	(+ 6.5)	69.93	2.82
4	**−0.945**→0.930	0.04050	0.02457	0.02630	+0.00173	(+ 7.0)	70.09	2.81
5	**−0.935**→0.930	0.01800	0.01090	0.01250	+0.00160	(+ 14.7)	74.95	2.63
	unter dem 3. Knickpunkt							Wertigk. kleiner als 3

geherrscht hatte. Die Versuche sind in den Tabellen in der Reihenfolge des Potentials angeordnet. In Tabelle 1 schwanken die Äquivalentgewichte um einen Mittelwert, der der Dreiwertigkeit entspricht; in Tabelle 2 dagegen ist deutlich ein Gang zu erkennen, der nicht erlaubt einen Mittelwert zu berechnen. Da die Mehrabscheidung von Gold nur auf Mitabscheidung geringerwertiger Ionen, also Auroionen zurückzuführen ist, so ergibt die Tabelle die Tatsache, dafs unter dem 3. Knickpunkt Auroionen neben Auriionen entladen werden und erstere in um so gröfserer Menge, je mehr das Potential der Kathode sich dem des 3. Knickpunktes nähert. Über diesem Knickpunkt wird dann plötzlich wieder nur so viel Gold abgeschieden, als ob nur Auriionen entladen würden.

Bei den bisherigen Versuchen (Tabelle 1 und 2) war die Verschiedenheit des Verhaltens frischer und gebrauchter Lösungen nicht berücksichtigt worden, nachdem festgestellt worden war, dafs schon eine kurze ca. $^1/_2$ stündige Elektrolyse den Zustand der Lösung herbeiführte, bei dem nur die beiden Knickpunkte — 0.980 und — 0.905 auftraten; es handelte sich also hier stets um solche Lösungen, in denen das Gleichgewicht zwischen Auro- und Auriionen von Anfang an bestand oder gleich nach Beginn der Elektrolyse hergestellt war; die anodisch veränderte Lösung konnte dieses Gleichgewicht nicht stören, da sie nicht hinüber diffundierte.

Es wurde nun eine frische Lösung, an der eine Kurve der Form Fig. 1 erhalten war, bei —1.03 Volt, also unter dem 2. Knickpunkt elektrolysiert. Bei diesem Potential ging anfangs ein Strom von 9.0 Milliampère durch die Zelle; seine Stärke nahm jedoch rasch ab, und gleichzeitig stieg das Potential in 20 Minuten auf — 0.990 Volt; bei diesem konstant gehaltenen Potential ging nun ein Strom von 2 Milliampère, der schliefslich bis 1 Milliampère sank, durch die Zelle. Die Kathode hatte also das Potential des 2. Knickpunktes angenommen; es gelang nicht, einen merklichen Strom bei negativerem Potential längere Zeit hindurch zu schicken.

Einige in dieser Art an frischen Lösungen angestellte Versuche gibt die folgende Tabelle wieder:

(S. Tabelle 3, S. 329.)

Schliefslich wurde noch ein Versuch angestellt, bei dem das Potential auf — 1.050 Volt gehalten wurde; der Strom wurde nach kurzer Zeit unmerklich klein, das Potential wurde durch Einschalten von mehr Widerstand in den Stromkreis auf dem Anfangswert ge-

Tabelle 3.

Kathoden-potential anf. nach konst.	Silber-gewicht in g	Goldabscheidung ber. in g	gef. in g	Differenz in mg	in %	Äqui-valent	Wertig-keit
– 1.030 15′ – 0.990	0.0635	0.03867	0.03855	– 0.12	– 0.3	65.52	3.01
– 1.020 10′ – 0.985	0.01400	0.00853	0.00845	– 0.08	– 1.0	65.14	3.03
– 1.035 15′ – 0.980	0.01290	0.00786	0.00790	+ 0.04	+ 0.5	66.09	2.93
– 0.985	0.41450	0.2524	0.2510	– 1.4	– 0.5	65.35	3.02
am 1. Knickpunkt						65.53 statt 65.73	dreiwertig

halten. Nachdem es 53 Stunden lang festgehalten worden war, wurde die Kathode gewogen: sie hatte nicht an Gewicht zugenommen. Unter dem Knickpunkt war also kein Gold niedergeschlagen worden.

Zusammengefafst liefern die Versuche über die kathodische Goldabscheidung an Hand der Zersetzungskurven also folgendes Resultat:

In einer reinen Aurichloridlösung werden bei niedrigstem Potential Auriionen zu Auroionen abgeladen; dieser Vorgang setzt bei Zimmertemperatur bei —1.1 Volt gegen H_2[1] ein, bei 85° bereits bei — 1.2 Volt.

Ist Gleichgewicht zwischen Auri- und Auroionen, so scheiden sich bei — 0.985 Auriionen, von 0.985 ab beide Ionenarten ab, und zwar in um so gröfserem Verhältnis Auroionen, je höher (weniger negativ) das Potential der Kathode ist.

Ein dritter Knickpunkt bei — 0.905 Volt bezeichnet den Eintritt eines Vorganges, der die Abscheidung des Goldes mit reinem Auriäquivalent zur Folge hat. Der Vorgang mufs in irreversibler Weise zur Abscheidung des Goldes führen, denn es wäre sonst nicht zu verstehen, dafs in der Lösung, die sich im Gleichgewicht in bezug auf die Auri- und Auroionen befindet, bei einem anderen Potential erfolgt als derjenige, der bei — 0.985 Volt einsetzt und

[1] Die Potentialwerte beziehen sich auf die Wasserstoffeinheit und gelten für normale (30 %ige) $AuCl_3$-Lösung, wenn die Messung gegen eine $^1/_{10}$ norm. Kalomelektrode mit Zwischenschaltung von gesättigter KCl-Lösung zwischen $^1/_{10}$ n. KCl und norm. $AuCl_3$ erfolgte, wodurch, wie eine besondere Prüfung ergab, das Kontaktpotential der beiden Lösungen ausgeschaltet war. (Vergl. Bjerrum, *Zeitschr. phys. Chem.* **53** (1904), 428.)

auch in der Entladung von Gold besteht. Es liegen hier vermutlich ähnliche Verhältnisse vor, wie sie bei der Wasserzersetzung die beiden verschiedenen Knickpunkte hervorrufen.

Die Beziehung zwischen der Menge der Goldabscheidung und dem Potential, bei dem diese erfolgt, bringt die Kurve der Fig. 4

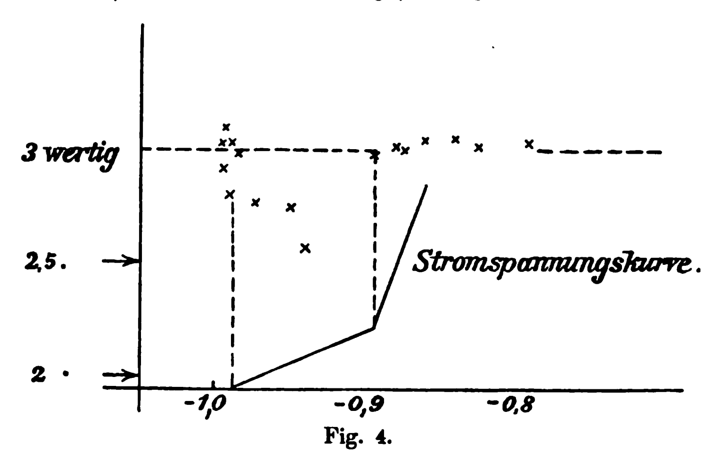


Fig. 4.

zum Ausdruck. Als Abszissen sind die Potentiale, als Ordinaten die Wertigkeit aufgetragen, die sich aus der Menge des abgeschiedenen Goldes berechnet.

III. Verhalten der Goldanode bei der Zersetzung von Goldchloridlösung und Salzsäurelösung. Passivität des Goldes.

Das Verhalten der Goldanode in Goldchloridlösungen verdient besonderes Interesse, nachdem Wohlwill[1] beobachtet hat, daſs die Goldanode sich bei der Zersetzung von Goldchlorid nicht löst, wie man erwarten sollte, sondern sich wie eine unangreifbare Anode verhält, an der sich Chlor gasförmig entwickelt. Sie löst sich erst auf, wenn sich in der Goldlösung auſser dem im Komplex gebundenen Chlor auch freie Chlorionen befinden, dem Elektrolyten also Salzsäure oder ein anderes Chlorid zugesetzt wird. Hieraus ergibt sich, wie Wohlwill hervorhebt, die überraschende Tatsache, daſs Zusatz von Chlorionen zu einer Chlor entwickelnden Lösung die Chlorentwickelung verhindert.

Zur Aufklärung dieses Verhaltens wurde die Zersetzungskurve von $AuCl_3$-Lösung an Goldanoden aufgenommen. Zu erwarten war,

[1] Wohlwill, *Z. f. Elektrochem.* 4 (1898), 381.

nach den Beobachtungen WOHLWILLS, dafs bei Abwesenheit freier Chlorionen, also Verwendung einer reinen, wässerigen Lösung von $AuCl_3$ die Kurve bis zum Eintritt der Chlorentwickelung mit kleinen Ordinatenwerten horizontal verlaufen und erst bei Beginn der Cl_2-Entwickelung ansteigen würde. Ein Zusatz überschüssiger Salzsäure mufs das Bild wesentlich verändern, insofern, als nun schon vorher ein Zersetzungspunkt entsprechend der Goldauflösung auftreten mufs. Zwischen diesen beiden Fällen müfste demnach eine prinzipielle Verschiedenheit bestehen.

Der Versuch lieferte ein durchaus unerwartetes Resultat, wie die folgende Figur zeigt:

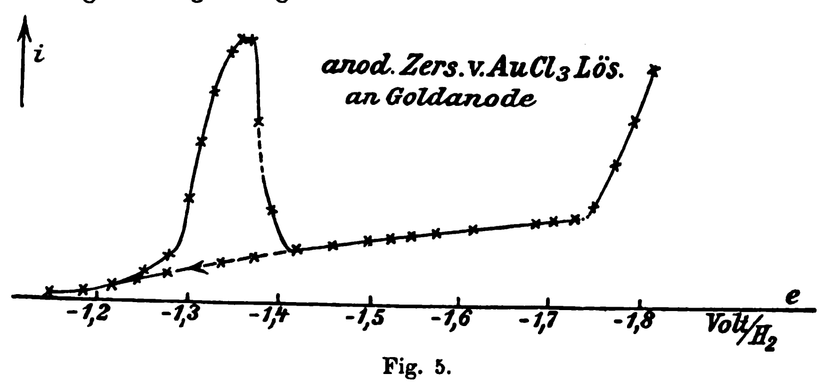


Fig. 5.

Schon von — 1.2 Volt an steigt die Kurve stark an, bis sie bei — 1.38 Volt ein Maximum der Stromstärke erreicht und dann plötzlich steil abfällt, um von nun an mit geringen Ordinatenwerten bis zum Eintritt einer Gasentwickelung bei — 1.73 Volt als Reststromkurve zu verlaufen. Bei einer Polarisation der Anode von — 1.38 Volt nimmt die Stromstärke, die beim Einschalten anfangs grofs war, rapide ab, während das Potential negativer, „edler" wird. Die Goldanode teilt dieses Verhalten mit den Metallen, die die Eigentümlichkeit der „Passivität" zeigen.[1] Einer Art Passivität gleicht auch ihr übriges Verhalten: Verfolgt man die Kurve nämlich rückwärts, indem man mit negativer Polarisation von etwa — 1.8 Volt beginnt und diese sukzessive erniedrigt, so nimmt sie einen anderen Verlauf, wie es in der Fig. 5 der gestrichelte Teil angibt. Zurück verläuft also die Kurve so, wie ihr Verlauf nach WOHLWILLS Beobachtungen vorher erwartet worden war.

Die Kurve zeigt auf dem Rückwege eine Art Hysteresis. Ähn-

[1] FINKELSTEIN, *Zeitschr. phys. Chem.* 39 (1901), 91.

liches hat FREDENHAGEN[1] beim Eisen, das als Anode ebenfalls passiv wird, beobachtet: es scheint die Hysteresisform eine Eigentümlichkeit der Passivitätserscheinungen zu sein.

Ein näheres Studium des Gebietes, in welchem die Kurve die Goldanode auf dem Hinwege als aktiv, auf dem Rückwege als passiv erweist, lehrt, daſs nur der aktive Zustand stabil, der passive aber labil ist. Bei Verweilen an irgend einem Punkte innerhalb dieses Gebietes steigt stets das Potential zu einem entsprechenden Werte an, welcher auf der oberen, den aktiven Zustand bezeichnenden Kurve liegt. Dieses Verhalten gibt die folgende Figur wieder. Man erhält die Punkte in der Reihenfolge:

1, 2, 3, 4, 5 zurück: 5, 5a, 1.
oder: 5, 5a von selbst ... V.
1, 2, 3, 4, 4a ... von selbst ... IV.
1, 2, 3, 3a ..... von selbst ... III.

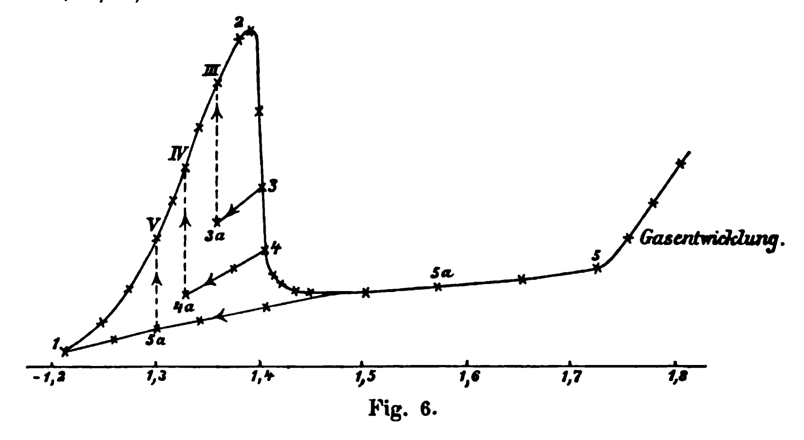


Fig. 6.

Dieser Verlauf der Kurve ist mit verschiedenen Elektroden, die an Gröſse und Beschaffenheit der Oberfläche variierten, stets reproduzierbar erhalten worden; das Potential, bei dem die Stromstärke das Maximum und den plötzlichen Abfall zeigt, war stets —1.380 bis 1.385 Volt gegen Wasserstoff.

Der starke Anstieg der Kurve bei —1.2 Volt berechtigt zu der Annahme, daſs bei diesem Potential anodische Goldlösung erfolgt. Diese Annahme widerspricht allerdings den Ergebnissen von WOHLWILLS Untersuchungen, bei welchen aber jedenfalls das kritische Potential von —1.38 Volt überschritten war. Eine andere

[1] FREDENHAGEN, *Zeitschr. phys. Chem.* **43** (1903), 1.

mögliche Erklärung des Kurvenanstieges wäre die Entladung des komplexen Anions $AuCl'_3OH$ resp. $AuCl'_4$. Die Entscheidung ergab sich aus Elektrolysen oberhalb und unterhalb des kritischen Potentiales. Die Versuchsergebnisse unterhalb sind:

Tabelle 4.

Anodenpotential	Silberabscheidung in g	Goldlösung ber. für Au^{III} in g	Goldlösung gef. in g	Goldlösung Differenz in g	Wertigkeit des gelösten Goldes
−1.325 Volt/H_2	0.0185	0.0113	0.0110	−0.0003	3.1
−1.340 „	0.0058	0.0035	0.0035	0	3.0
−1.350 „	0.0104	0.0063	0.0063	0	3.0
−1.350 „	0.0111	0.0067	0.0065	−0.0002	3.1
−1.380 „	0.0372	0.0227	0.0226	−0.0001	3.0

Es findet also eine anodische Goldlösung statt. Die Gewichtsverluste der Anode entsprechen sehr genau der Goldmenge, die mit der durchgegangenen Strommenge äquivalent ist, wenn das Gold dreiwertig ist.

Zum weiteren Beweis dafür, dafs der Anodenverlust einer elektrolytischen Lösung und nicht etwa der chemischen Wirkung des Elektrolyten zuzuschreiben ist, wurde gleichzeitig mit der Elektrolyse in eine gleiche Goldchloridlösung ein Goldblech von denselben Dimensionen wie die Anode ohne Strom hineingehängt. Hier war im allgemeinen kein Gewichtsverlust, in einem Falle nach 45 Stunden ein solcher von 0.1 mg zu konstatieren.

Oberhalb —1.38 Volt findet keine anodische Lösung mehr statt, wie die Tabelle 5 zeigt. Bei den Versuchen 1 und 2 ist das Anodenpotential zwischen dem Maximum der Kurve und dem zweiten Anstieg bei —1.7 Volt gehalten; hier geht nur ein sehr geringer

Tabelle 5.

	Anodenpotential in Volt	Dauer der Elektrolyse in Std.	Silber in Voltameter in g	Gold gelöst in g
1	−1.440	25	0.0008	0.0000
2	−1.500	43	0.0021	0.0001
3	−1.770	13	0.0098	0.0000
4	−1.775	15	0.0131	0.0000
5	−1.785	23	0.0207	0.0001

Strom hindurch, der wohl als Reststrom aufzufassen ist. Bei Versuch 3, 4 und 5 sind Potentiale oberhalb des zweiten Knickpunktes innegehalten. Auch der hier in gröfserer Stärke durchfliefsende Strom bewirkt keine Goldlösung, sondern dient zur Entladung von freiem Chlor oder Sauerstoff an der nun passiven Anode.

Die Untersuchung der Zersetzungskurve hat hier also zu dem Nachweise geführt, dafs die Goldanode bei elektrolytischer Zersetzung von Goldchloridlösung in einem scharf begrenzten Spannungsgebiete löslich ist. Dieser Vorgang hatte sich bisher der Kenntnis entzogen, und es war auch wohl nur durch Benutzung der Stromspannungskurve möglich, diese Löslichkeit nachzuweisen. Für die Brauchbarkeit der Methode ist dieses ein neuer Beweis.

Die Zersetzungskurven an Goldchloridlösungen, welche freie Chlorionen enthalten, zeigen von den angeführten keine prinzipielle Verschiedenheit. Die Veränderung besteht lediglich darin, dafs der Eintritt der Passivität später erfolgt, und zwar um so später, je gröfser die Konzentration der freien Chlorionen ist. Daraus folgt, dafs man Gold anodisch bei um so höheren Potential resp. höherer Stromdichte dauernd lösen kann, je mehr Chlorionen vorhanden sind, ein Resultat, welches mit den elektrolytischen Versuchen Wohlwills im Einklang steht.

Wenn aber der Einflufs der Chlorionen nicht ein die Passivierung verhindernder, sondern nur erschwerender ist, so scheint es möglich, dafs bei genügend hohem Potential auch in reiner Salzsäure die Goldanode passiv wird, entgegen der bisherigen Erfahrung, dafs Halogenionen immer einen aktivierenden Einflufs ausüben, in

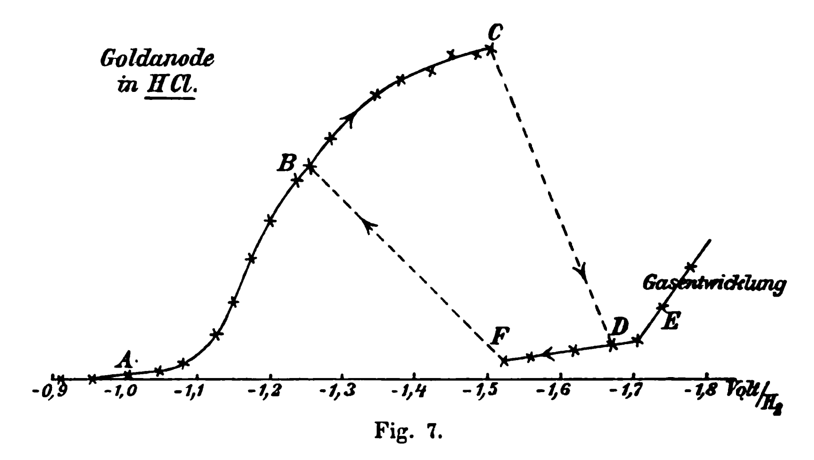


Fig. 7.

reiner Salzsäure also bisher keine Passivität bekannt geworden ist. Die vorstehende Kurve zeigt, dafs in reiner Salzsäure nur das kritische Potential nach oben verschoben ist, sonst aber das Verhalten der Goldanode bezüglich der Hysteresisform und der hier nur noch gegesteigerten Labilität des passiven Zustandes in dem bestimmten Gebiete genau dem früher geschilderten entspricht.

Der Weg bei steigendem Potential ist bezeichnet durch *ABCDE*, bei fallendem durch *EDFBA*.

IV. Die Passivität des Goldes in Alkalicyanidlösung.

Die Untersuchung des Verhaltens der Goldanode in Kaliumcyanidlösung führte zu der unerwarteten Beobachtung, dafs auch hier die Goldanode unter gewissen Bedingungen unangreifbar wird. Diese Bedingungen liefsen sich feststellen, und es gelang, die Tatsachen zu erkennen, die die Anodenpassivierung verursachen, und für sie eine einfache Erklärung zu geben, wie die folgenden Versuche zeigen sollen.

Man kann das Komplexsalz $KAu(CN)_2$ darstellen, indem man KCN an einer Goldanode zersetzt. Das Gold geht dabei einwertig in Lösung. Dieses findet statt bei Verwendung von ca. 2 % KCN-Lösungen „purum".[1] Ist aber die Lösung stärker konzentriert, so bilden sich an der Goldanode tiefbraune Schlieren, die bald die ganze Flüssigkeit braun färben; und wägt man am Schlusse die Anode, so hat sie nicht den nach Faradays Gesetz zu erwartenden Verlust erlitten, sondern hat zu wenig an Gewicht abgenommen. Ein Teil des Stromes ist also nicht zur Goldlösung, sondern zu einem anderen Vorgange verbraucht worden, der die Braunfärbung zur Folge hat.

Zur Aufklärung dieses Verhaltens wurde eine Reihe von elektrolytischen Zellen, die Cyankali verschiedener Konzentration enthielten, und ein Silbervoltameter hintereinander geschaltet. Die Elektrolysen lieferten folgende Ergebnisse: (S. Tabelle 6, S. 336.)

Diese Zahlen lassen deutlich einen Einflufs der Stromdichte und der Konzentration des Cyankalis auf die Angreifbarkeit des Goldes erkennen. Die Goldlösung wird durch Verringerung der Stromdichte begünstigt, wie die Versuche 1, 2, 3 und 8, 9, 10 zeigen. Bezüglich des Einflusses der Konzentration des Elektrolyten lassen

---

[1] KCN „purum" ist das als 98—100 % bezeichnete Cyankali des Handels.

Tabelle 6.

	Konzentr. d. KCN-Lösg. in %	Anodische Stromdichte Amp.-/qcm	Teil d. zur Goldlösung verbr. Stromes in %	Beobachtung an der Anode
1	0.5	0.003	1.5	Elektrolyt farblos. Gasentw.
2	0.5	0.006	1.0	„ „
3	0.5	0.04	0.4	„ „
4	0.8	0.006	3.0	„ „
5	1.0	0.001	100	farblos; kein Gas
6	1.0	0.002	100	„ „
7	1.5	0.001	100	„ „
8	2.0	0.0004	100	„ „
9	2.0	0.001	100	„ „
10	2.0	0.04	2.0	Braunfärbung d. Elektrolyt
11	3	0.003	94	schwachgelb
12	5	0.003	31	Braunfärbung
13	10	0.003	5	„
14	25	0.003	7	„
15	33	0.003	4	„
16	33	0.003	43	schwachgelb
17	40	0.003	67	„

sich drei Gebiete erkennen, die in ihrer Wirkung sich deutlich unterscheiden:

1. Konzentration von 0—1 %. Hier erfolgt keine quantitative Goldlösung; der übrige Teil des Stromes dient zur Entladung von Sauerstoff; die Lösung bleibt farblos.

2. Konzentration von 1—3 %. Quantitative Goldlösung.

3. Konzentration höher als 3 %. Keine quantitative Lösung; Braunfärbung des Elektrolyten und zuweilen in sehr geringer Menge Gasblasen.

Die bei 3. auftretende Braunfärbung des Elektrolyten an der Anode ist von Hittorf und späteren Forschern als Paracyan angesprochen worden. Neben diesem unlöslichen Körper $(CN)_x$ der durch Zusammentreten der entladenen Cyanionen entsteht, scheint sich jedoch auch ein lösliches Oxydationsprodukt des Cyans, die Azulmsäure, zu bilden.

Das Verhalten unter 1. ist leicht verständlich: Bei der geringen Konzentration an CN-Ionen erfordert die Sauerstoffentwickelung die kleinere Arbeit, mufs also um so mehr überwiegen, je verdünnter die Lösung ist:

Tabelle 7.

Stromdichte	Konzentration der KCN in %	gelöste Goldmenge in %	Beobachtung
0.001 Amp./qcm	1	100	—
0.001 „	0.7	10.3	O_2-Entw.
0.001 „	0.5	4.7	„
0.001 „	0.1	3.0	„
0.001 „	0.01	0.4	„

Geht man also bei der anodischen Stromdichte von 0.001 Amp./qcm mit der Konzentration unter 1%, so vermindert sich die Goldauflösung stark auf Kosten der Sauerstoffentwickelung. Die Erhöhung der Stromdichte wirkt in gleichem Sinne:

Tabelle 8.

Konz. der KCN in %	Stromdichte	gelöstes Au in %	Beobachtung
0.5	0.001 Amp./qcm	4.7	O_2
0.5	0.003 „	1.5	O_2
0.5	0.006 „	1.0	O_2
0.5	0.010 „	0.6	O_2
0.5	0.040 „	0.4	O_2

Der Mechanismus dieses Einflusses ist leicht verständlich. Je geringer die Stromdichte ist, um so weniger Auroionen werden in der Zeiteinheit in die Lösung entsandt, und in um so gröfserem Mafse können sie durch die hinzudiffundierenden Cyanionen gebunden und dadurch ihr osmotischer Druck verringert werden. Der Einflufs der Konzentration und der Stromdichte ergibt sich in diesem Gebiete aus der Nernstschen Formel $\pi = RT \ln \frac{P}{p}$.

Bedeutend komplizierter zeigten sich die Verhältnisse in den konzentrierteren Lösungen, wo das Gold „passiv" war. Hier waren die Resultate oft schwankend und sehr wenig reproduzierbar. Es bedurfte deshalb einer grofsen Anzahl Versuche, um einen gesetzmäfsigen Zusammenhang zwischen der Konzentration und der Passivität zu erkennen.

Bei einer Stromdichte von 0.002 Amp. pro qcm war in KCN-Lösungen der Konzentration von 1—5% stets quantitative Lösung während der ganzen Dauer von einer Stunde erfolgt. In Lösungen

oberhalb dieser Konzentration begannen die Resultate schwankend zu werden; zwischen 5 und 7 %iger KCN-Lösung wurden anfangs alle Werte 10—100 % Goldauflösung erhalten. Darauf folgte wieder eine Reihe ziemlich konstanter Resultate, bei denen die Menge des gelösten Goldes ungefähr 10 % betrug. Dieses Gebiet reichte von 7 bis zu 32 %iger KCN-Lösung.

Bei dem Wert 32 % für die Konzentration begann wieder ein Gebiet stark schwankender Resultate: die Zahlen variierten zwischen 40 und 60 %. Dieses letzte Gebiet erstreckte sich bis zur gesättigten 50 %igen KCN-Lösung.

Durch eine Reihe von Versuchen wurde nachgewiesen, dafs die Vorbehandlung und physikalische Beschaffenheit der Goldanoden keinen oder nur sehr geringen Einflufs auf ihre Angreifbarkeit hatte. Es wurden Goldbleche benutzt, die mit Salpetersäure gereinigt waren und teils bis zum oberflächlichen Schmelzen geglüht, teils nur mit Wasser abgespült waren, ohne dafs sich ein Unterschied zeigte. Ebensowenig zeigte es sich von merklichem Einflufs, ob sie noch neu oder schon benutzt waren, sofern sie nur nach dem Gebrauch gut abgespült waren. Auch wurde untersucht, ob Belichtung der Anode die Angreifbarkeit wesentlich veränderte, da von Bose und Kochan[1] eine Lichtempfindlichkeit der anodisch polarisierten Goldelektrode nachgewiesen ist: Eine derartig bedeutende Beeinflussung durch Licht, dafs hierdurch die Schwankungen erklärt werden konnten, liefs sich nicht feststellen.

Einen merklichen Einflufs auf die Menge des Anodenverlustes hatte jedoch die Beschaffenheit der Lösung. Es zeigte sich, dafs in einer bereits benutzten, also goldhaltigen Lösung weniger Gold gelöst wurde.

Die benutzte Lösung unterscheidet sich von einer frischen durch den Gehalt an Goldcyanid und dem am passiven Golde gebildeten Paracyan.

Ein Zusatz von Paracyan zu einer Lösung, in der die Anode sonst aktiv war, zeigte keinen Einflufs. Es müssen also die übrigen Reaktionsprodukte des Lösungsvorganges einen passivierenden Einflufs ausüben. Ist dieses der Fall, so mufs aber dieser passivierende Einflufs während der Elektrolyse entstehen und mit ihrer Zeitdauer zunehmen.

Es wurde deshalb der Einflufs der Zeit auf die prozentische

[1] Bose, *Z. f. Elektrochem.* 7 (1901), 672.

Goldlösung untersucht, und es erwies sich, dafs, je länger die Elektrolyse dauert, um so geringer der zur Goldlösung dienende Anteil des Stromes ist. Zur Erzielung übereinstimmender Resultate mufste demnach bei den verschiedenen Versuchsreihen die gleiche Zeitdauer der Elektrolysen innegehalten werden. Durch Erfüllung dieser Bedingung und Verwendung stets gleicher Stromdichte gelang

Tabelle 9.

Dauer der Elektrolyse	Stromdichte	Konz. KCN in %	gelöstes Gold in %	Zahl der Versuche
1 Stunde	0.002 Amp./qcm	2	100	14[1]
		3	100	6[1]
		4	97—99	4[1]
		5	92—96	4
		6	88	3
		6.5	56	2
		6.5	26	3
		6.5	12—14	4
		7	6—8	3
		10	9.5	2
		11	10	1
		15	8	1
		16.5	7.5	2
		20	8—10	4
		22	9	2
		24.5	7—8	2
		27	6	2
		28	5	2
		30	5	2
		32	12	2
		32.5	5	2
		32.5	8	2
		32.5	16	3
		32.5	23	2
		32.5	40	4
		32.5	66	5
		35	71	2
		40	80	2
		40	70	2
		45	66—68	4
		47.5	64	2
		50	64—70	6
		52.5	50	2
		52.5	30	2

[1] Unter verschiedenen Behandlungen der Anode.

es schliefslich, reproduzierbare Versuche zu erhalten. Die Temperatur betrug 20°. Die Elektroden wurden vor jedem Versuch gut abgespült und schwach geglüht. Die jetzt erhaltenen Resultate zeigt die vorstehende Tabelle; in ihrer letzten Spalte ist angegeben, wie oft Versuche unter gleichen Verhältnissen übereinstimmende Resultate lieferten. Der Elektrolyt bestand hier wie stets vorher aus Lösung des „Cyankalium purum 98—100 %". (Die absoluten Mengen des gelösten Goldes betrugen für quantitative Lösung etwa 0.10 bis 0.12 g.)

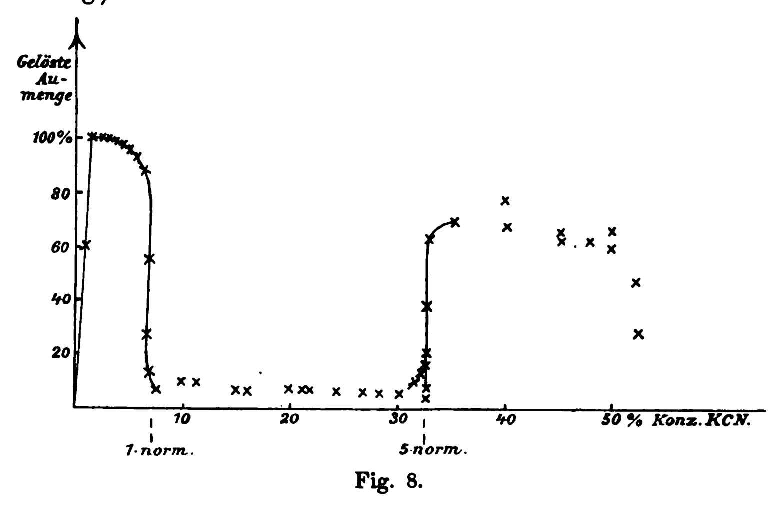


Fig. 8.

Die Versuche ergeben im allgemeinen für gleiche Konzentrationen übereinstimmende Werte. Nur bei der Konzentration 6.5 % = 1 normal KCN und 32.5 % = 5 normal schwanken sie stark. In diesen beiden Fällen üben geringe Differenzen in der Konzentration schon eine grofse Wirkung auf die Goldlösung aus.

Trägt man die Konzentration des KCN als Abszissen, die gelöste Menge Goldes als Ordinaten eines Diagramms auf, so erhält man die Kurve der Fig. 8, die ein anschauliches Bild von der Beziehung zwischen Konzentrationen des KCN und Passivität des Goldes gibt.

In dem Konzentrationsgebiete von 1 normal bis 5 normal KCN ist das Gold also passiv; hier wird auch stets bald nach Beginn der Zersetzung die Flüssigkeit von der Anode her braun gefärbt. In den stark konzentrierten Lösungen, die in bezug auf KCN mehr als 5 normal sind, findet wieder eine bedeutend stärkere, wenn auch nie quantitative Goldlösung statt. Hier bedeckte sich die Anode

mit einer blätterigen, weifsen Schicht, die beim Schütteln des Bleches als zusammenhängendes Blatt von der Gestalt der Anode sich ablöste: in 50%iger KCN konnte es verschiedentlich erreicht werden, dafs sich an beiden Seiten des Goldbleches 4—6 solche Blätter aufreihten, die an dem Blech und aneinander locker festsafsen. Diese blätterigen Schichten bestehen aus einem Goldcyansalz, das in viel Wasser löslich ist.

Von besonderem Interesse ist der plötzliche Abfall der Kurve bei 6.5%igem KCN; hier tritt zuerst passives Gold auf; hier zeigt sich zuerst an Stelle der durch den Strom bewirkten anodischen Goldlösung die Entladung und Polymerisierung von Cyan. Die primäre Ursache dieser Erscheinung ist aus den bisherigen Versuchen noch nicht zu erkennen; es läfst sich nur sagen, dafs in der konzentrierten Cyankalilösung etwas enthalten ist, was die Anode passiviert. Ob dieser „katalytische" Einflufs den Cyanionen oder den infolge Hydrolyse auch vorhandenen Hydroxylionen oder sonst einer anderen Substanz, die vielleicht zufällig beigemengt ist, zuzuschreiben ist, läfst sich noch nicht entscheiden.

Der Einflufs von irgendwelchen Verunreinigungen ist nicht ausgeschlossen, da das sogenannte „98—100%ige" Cyankali deren eine grofse Menge enthält.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde daher jetzt Cyankali „purissimum" von Merck wie auch das Präparat „Kahlbaum" in derselben Weise wie das andere Präparat untersucht. Hier ergab die Kurve ein ganz anderes Bild: Bei sonst gleichen Versuchsbedingungen war in dem Merckschen Cyankalium purissimum noch in der Konzentration 25% (= etwa 3 normal) die Goldanode aktiv; dasselbe Ergebnis lieferte die Zersetzung des Kahlbaumpräparates. Diese beiden unterscheiden sich nur in dem Verhalten bei höherer Konzentration.

Die folgende Figur zeigt beide Kurven, von denen die durch Kreise bezeichnete die Versuche mit Cyankali „Kahlbaum", die durch Kreuze bezeichnete die mit dem Merckschen Präparate wiedergibt.

Da die Kurven, die mit diesen reinen Präparaten, besonders dem Kahlbaumschen, erhalten wurden, sich derart von der des KCN-purum unterscheiden und bei ersteren das Gold, wenn überhaupt, viel schwerer passiv wird, so ist die Wahrscheinlichkeit grofs, dafs die Passivität durch einen dem Cyankali beigemengten Körper hervorgerufen wird. Diesen wirksamen Stoff galt es nun zu finden.

Als Beimengungen kamen in Betracht Kaliumcarbonat, Kaliumcyanat, infolge Hydrolyse: Kaliumhydroxyd, und die entsprechenden Natriumsalze.

Es ist in früheren Untersuchungen über Passivität stets ein Einflufs der Anionen auf diese festgestellt worden. Die Wirkung

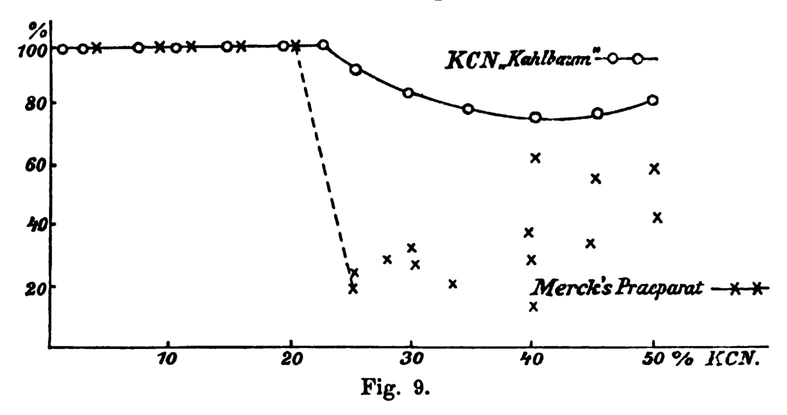


Fig. 9.

von Kationen wurde nicht berücksichtigt, oder es ist festgestellt worden, dafs sie ohne Einflufs sind, mit Ausnahme des Wasserstoffes.[1]

Es wurde deshalb auch zuerst nur die Wirkung der Anionen der genannten Salze untersucht. Dies geschah in der Weise, dafs zu reinster KCN-Lösung von einer Konzentration, bei der das Gold sicher aktiv war, während es in der unreinen Lösung schon passiv sein würde, der Reihe nach KOH, K_2CO_3, KCNO in verschiedener Menge zugesetzt und diese Lösungen wie früher elektrolysiert wurden. Das Resultat war, dafs in 15%iger KCN-Lösung das Gold stets quantitativ gelöst wurde, auch wenn

KOH bis 30%; K_2CO_3 bis 10%; KCNO bis 10% Konz.

hinzugefügt wurden. Von diesen Anionen hatte also keines einen passivierenden Einflufs. An bekannten Beimengungen blieb nur noch das Natriumion übrig. War auch ein derartiger Einflufs dieses Kations sehr unwahrscheinlich, um so unwahrscheinlicher, als das ihm in seinen Eigenschaften nahestehende Kaliumion keinen solchen Einflufs zeigte, so wurde der Versuch doch angestellt, weil er nach den bisherigen vergeblichen Versuchen die einzige Möglichkeit eines positiven Resultates bot.

[1] Le Blanc und Schick, Boltzmann-Festschrift 1904, S. 183.

V. Passivierung durch Natriumionen.

Zum reinen 15 %igen KCN wurde NaOH in verschiedenen Konzentrationen und zum Vergleich in gleicher Menge anderen Zellen KOH zugesetzt.

Tabelle 10.

Elektrolyt	Gold gelöst in %	Beobachtung	Potential Anode/H_2
15 % KCN „Kahlbaum“ purissimum	100	farblos	+0.61 Volt
15 % „ „purum“	12	braun	−1.31 „
15 % „ „Kahlbaum“ + 12 % **KOH** (2.0 normal)	100	farblos	+0.52 „
15 % „ „ + 6.3 % **KOH** (1.13 normal)	100	„	+0.53 „
15 % „ „ + 8 % **NaOH** (2.0 normal)	13.2	braun	−1.25 „
15 % „ „ + 5 % **NaOH** (1.13 normal)	19.4	„	−1.23 „

Diese Versuche zeigen einen überraschenden, deutlichen, passivierenden Einfluſs des Na-Ions. Es ist nicht nur an der Braunfärbung des Elektrolyten und dem geringen Anodenverlust, sondern hier auch an dem Potential zu erkennen, das gegen eine dritte Elektrode gemessen wurde, nachdem die Elektrolyse einige Zeit gedauert hatte. Im unreinen KCN wie in dem mit NaOH versetzten hat die Anode ein „edles“, negatives Potential im Gegensatz zu dem in reinem und nur mit KOH versetztem.

Um die passivierende Wirkung des Na-Ions auſser Zweifel zu setzen, wurde noch folgender Versuch gemacht: zu reinster 15 %iger KCN-Lösung wurden verschiedene Natrium- und Kaliumsalze in äquivalenter Konzentration hinzugefügt und die Wirkung beobachtet (s. Tabelle 11).

Die Braunfärbung des Elektrolyten von der Anode aus trat jedesmal, wenn $Na^{\cdot}$ zugegen war, gleich nach Beginn in deutlich sichtbarer Weise auf; die Na-haltigen Lösungen waren so leicht und sicher von den nur $K^{\cdot}$-haltigen, die farblos blieben, zu unterscheiden. Dies berechtigt zu der Hoffnung, daſs sich auf diesem Unterschied ein analytischer Nachweis von $Na^{\cdot}$ neben $K^{\cdot}$ gründen lassen wird. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden.

Es ist durch diese Versuche auſser Frage gestellt, daſs nur das

Tabelle 11.

Elektrolyt	Au gelöst in %	Beobachtung
KCN 15 % + KCl normal	99.9	farblos
+ NaCl „	34	braun
+ K-acetat normal	100	farblos
+ Na- „ „	15	braun
+ NH_4-acetat normal	100	farblos
+ K_2SO_4 normal	100	„
+ Na_2SO_4 „	11.9	braun
+ K_2CO_3 „	100	farblos
+ Na_2CO_3 „	17.3	braun
+ KOH_3 „	99.8	farblos
+ $NaOH_3$ „	11.7	braun
KCN 10 % + K_2SO_4 „	97.8	farblos
+ Na_2SO_4 „	9.9	braun
+ K-acetat „	97.8	farblos
+ Na-acetat „	10.8	braun
+ NH_4-acetat normal	101	farblos
+ $NaNO_3$ normal	17.2	braun
+ KNO_3 „	96	farblos
KCN „purum“ 10 %	14	braun

Kation Na˙ die Passivität hervorruft, unabhängig von dem Anion, mit dem es verbunden ist, während das Kalium- und Ammoniumion keinen Einfluſs auf die Angreifbarkeit der Goldanode zeigen.

Um eine mögliche Wirkung der Anionen auſser CN′ ganz auszuschalten, wurden die Na-Ionen nun in Gestalt von Na CN zugesetzt.

Die folgenden Versuche, die unter Innehaltung derselben Zeitdauer und Stromdichte, wie früher, ausgeführt sind, zeigen auch hier denselben Einfluſs des Natriumions.

Tabelle 12.

Dauer: 1 Stunde; Stromdichte: 0.002 Amp./qcm

Elektrolyt	Au gelöst in %	Beobachtung
KCN „Kahlb.“ 20 %	100	—
„ „ 10 „	100	—
„ „ 10 „ + NaCN 3 %	37.5	nach 35′ Gas u. $(CN)_x$-F
+ „ 4.5 %	14.8	„ 25′ „
+ „ 5 „	12.4	„ 20′ „
+ „ 10 „	5.8	„ 11′ „

Um die Beziehung zwischen der Konzentration der Na-Ionen und der Passivierung zu verdeutlichen, wurde reine NaCN-Lösung an Goldanoden zersetzt und durch Variation der Konzentration eine Kurve erhalten, die die Wirkung von KCN und NaCN direkt vergleichbar macht.

Tabelle 13.

Dauer: 1 Stunde; Stromdichte: 0.002 Amp./qcm

Elektrolyt	Au gelöst in %	Versuche (Anzahl)	Beobachtung
NaCN 1 %	98.9	1	
„ 2 „	100	4	
„ 3 „	55.5	1	$(CN)_2$ und $(CN)_x$ nach 35 Minuten
„ 3 „	52	1	„ 35 „
„ 4.5 %	21.8	1	„ 19 „
„ 6 „	18.0	1	„ 15 „
„ 8¼ „	15.6	1	„ 13 „
„ 12 „	10—12	3	sofort
„ 15 „	10	2	„
„ 20 „	12	2	„
„ 30 „	10	3	„
„ 40 „	17	1	„
„ 40 „	19	1	„

Es ist aus dieser Tabelle ersichtlich, dafs bei einstündiger Elektrolyse schon 3%ige NaCN-Lösung eine Passivierung bewirkt hat. Die folgende Kurve veranschaulicht dieses und vergleicht die in reinem NaCN mit der in reinem KCN erhaltenen:

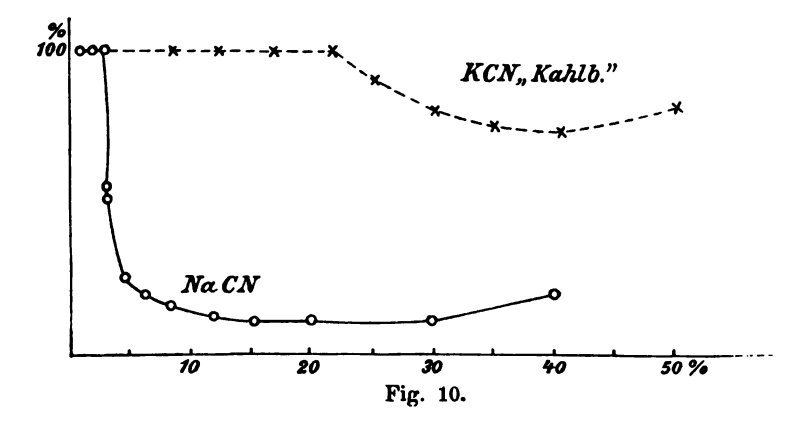


Fig. 10.

Es gilt nun für die Wirkung des Natriums eine Erklärung zu finden, da eine Bezeichnung als „katalytischer“ Einfluſs desselben auf die Passivierung des Goldes noch nicht als solche anzusehen ist.

Worin unterscheidet sich hier Natrium vom Kalium?

Die Beantwortung dieser Frage muſste zur Erklärung der Wirkungsweise führen. Elektrochemisch unterscheiden sie sich durch verschiedene Haftintensität und Wanderungsgeschwindigkeit. Da eine Entladung der Ionen gar nicht in Frage kommt, ist ein Einfluſs der Haftintensität unwahrscheinlich. Auch läſst sich nicht ersehen, in welcher Weise die Wanderungsgeschwindigkeit auf die Passivierung einwirken sollte. Chemisch unterscheiden sich Na und K durch die verschiedene Löslichkeit einiger Salze. Hier würden in dieser Hinsicht das Na- und K-Salz des Goldcyankomplexes in Betracht kommen. Wenn diese beiden sehr verschiedene Löslichkeit besitzen, so bedarf es nur der Auffindung eines Zusammenhanges zwischen der Löslichkeit dieser Salze und der Passivität.

VI. Erklärung der Passivität des Goldes.

Es ist durch eine groſse Zahl von Untersuchungen[1] wahrscheinlich gemacht, daſs die meisten Fälle von Passivität sich im Sinne FARADAYS durch eine Oxydschicht deuten lassen.

Der passivierende Einfluſs des Natriumions spricht in dem speziellen Falle des Goldes nicht für die Oxydtheorie.

Erweitert man diese aber in dem Sinne, daſs es nicht stets eine Oxydhaut zu sein braucht, die die Anode passiviert, sondern allgemein nur eine unlösliche Deckschicht, so wird die Passivität des Goldes in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des NaCN erklärlich, wenn man animmt, daſs das Natriumsalz der Goldcyanwasserstoffsäure schwer löslich ist, schwerer als das entsprechende Kaliumsalz, und daſs es die Goldanode mit einer schwerlöslichen, schützenden Deckschicht überzieht.

Ein einfacher Handversuch erwies diese Annahme als richtig. Eine fast gesättigte Lösung von $KAu(CN)_2$ wurde in zwei Teile geteilt, hiervon der eine mit etwas nicht zu stark verdünnter Na_2SO_4, der andere Teil ebenso mit K_2SO_4 versetzt. Nur dort, wo Natriumionen zugefügt waren, fiel bald ein weiſser krystallinischer Niederschlag aus, der sich als goldhaltig erwies; die mit Kaliumsulfat versetzte Lösung blieb klar.

[1] Vergl. die Zusammenstellung der neueren Literatur in der Dissertation.

Dasselbe Resultat lieferte der gleiche Versuch mit Chlornatrium und Chlorkalium.

Es wurde also angenommen, dafs die passive Goldanode mit einer unsichtbaren Schicht von $NaAu(CN)_2$ bedeckt und die Passivität die Folge dieser Umhüllung ist.

Auf Grund dieser Annahme läfst sich das Verhalten der Goldanode in anderen Fällen voraussagen:

Nach Lindbom[1] ist Bariumgoldcyanid in Wasser schwer löslich, dagegen Calciumgoldcyanid leicht löslich. Im Einklang mit der Theorie mufs also ein Zusatz von Ba-Ionen die Anode passivieren, ein gleicher von $Ca^{\cdot\cdot}$ nicht. Der Versuch bestätigte diese Vermutung, denn eine 10%ige Lösung von KCN, der eine geringe Menge $BaCl_2$ zugesetzt war, färbte sich gleich nach Beginn der Elektrolyse durch Bildung von Paracyan braun, während die mit $CaCl_2$ zersetzte Lösung farblos blieb. Während in der $Ca^{\cdot\cdot}$-haltigen Lösung 94% Gold gelöst waren, betrug diese Menge in der $Ba^{\cdot\cdot}$-haltigen 35%. Quantitative Versuche wie beim Cyannatrium und Cyankalium lassen sich, wegen der Zersetzlichkeit und Schwerlöslichkeit der Cyanide der Erdkalimetalle, nicht anstellen.

Es darf nach obigem angenommen werden, dafs der Vorgang der Passivierung des Goldes durch NaCN folgender ist:

Ist die Konzentration der Cyanionen grofs genug, dafs die Goldionen genügend schnell in den Komplex verwandelt werden, so tritt anfangs Lösung des Goldes ein — die untere Grenzkonzentration für die Goldauflösung ist durch die Stromdichte und Diffusionsgeschwindigkeit der CN-Ionen bestimmt —. Die Auflösung wird nach einiger Zeit unterbrochen durch die Bildung der Deckschicht; diese tritt dann ein, wenn in der Nähe der Anode das Löslichkeitsprodukt von $NaAu(CN)_2$ erreicht ist. Dieses Produkt

$$[Na^{\cdot}] \cdot [Au'(CN)_2] = \text{Konst.}$$

wird um so schneller erreicht, je gröfser $[Na^{\cdot}]$, also die ursprüngliche Konzentration des NaCN ist.

Hieraus ergibt sich der Zusammenhang zwischen Konzentration des Elektrolyten und Passivierung.

Ferner ist der Zeitpunkt, in dem der Wert der Konstanten erreicht wird, abhängig von der Menge des gelösten Goldes, die den Faktor $[Au'(CN)_2]$ bestimmt. Das Löslichkeitsprodukt und damit

[1] Lindbom, *Bull. soc. chim. Paris* **29**, 416.

die Passivität wird also um so eher erreicht, je mehr Goldionen und infolgedessen $Au'(CN)_2$-Ionen in der Zeiteinheit an der Einheit der Oberfläche der Anode gebildet werden, d. h. höhere Stromdichte begünstigt den Eintritt der Passivität, wie die Versuche ebenfalls ergeben haben.

Da durch Diffusion nicht so viel $Au'(CN)_2$-Ionen von der unmittelbaren Nähe entfernt wie durch den Strom neu gebildet werden und aufserdem hinzuwandern, so häufen sich diese Ionen auch mit der Zeit an der Anode an. Der Faktor $[Au'(CN)_2]$ ist somit auch von der Dauer der Elektrolyse oder der absolut gelösten Goldmenge abhängig; der Einflufs der Zeitdauer auf die Passivierung wurde oben bereits gezeigt. Bei sehr kurzer Zeitdauer würde die Goldanode demnach in jeder NaCN-Konzentration 100 % Verlust haben, also aktiv sein; bei genügend langer Elektrolyse hingegen müssen schliefslich in allen Konzentrationen die Anoden passiv werden.

Diesen Zusammenhang zwischen Zeit und Passivität lehrte schon der Augenschein: in den hintereinander geschalteten Zellen wurden bei gleicher Stromdichte die Anoden je nach der Konzentration des Elektrolyten verschieden schnell passiv, und zwar in der Reihenfolge der Konzentrationen, zuerst in der konzentriertesten Lösung.

Ein Versuch, der über die doppelte Zeit wie die früheren ausgedehnt wurde, zeigte den Einflufs der Zeit auf die Form der Kurve, deren Abfall hier schon bei weniger als $c = 2\%$ stattfindet. Bei 2 %igem NaCN war nämlich die Anode eine Stunde lang aktiv, von da ab, also in der zweiten Hälfte der Elektrolyse passiv. In 2 %iger NaCN-Lösung wurden infolgedessen nur 52 % Gold gelöst.

Ist das Kaliumgoldcyanür auch erheblich leichter löslich als das Natriumsalz, so ist seine Löslichkeit doch eine ziemlich beschränkte: es löst sich in sieben Teilen kalten Wassers. Im Einklang mit den bisherigen Ausführungen läfst sich demnach erwarten, dafs sich auch in KCN die Passivität des Goldes herbeiführen läfst. Die für reines KCN erhaltene Kurve zeigt auch bereits, dafs bei hoher Konzentration die Goldlösung nicht mehr quantitativ erfolgt. Durch längere Dauer der Eektrolyse mufs dieses noch deutlicher werden. Ein Versuch, der über 5 Stunden ausgedehnt wurde, ergab folgende Resultate:

Konz. KCN:	10 %	15	20	25	30	40	50 %
Au-Lösung:	100 %	**63**	25	22	19	18	**33 %**

Der erwartete Erfolg ist also eingetreten, denn mit der Zeit werden auch die Ordinatenwerte dieser Kurve herabgesetzt.

In der folgenden Figur sind die verschiedenen Kurven für reinstes KCN und NaCN und zwei verschiedene Sorten unreinen Cyankalis zum Vergleich zusammengestellt. Sie zeigen deutlich die Wirkung des Cyannatriums auf die Passivität.

Die Kurve, die für die Goldlösung in dem technischen Cyankali erhalten wurde, weist noch ein auffälliges Ansteigen bei hoher Konzentration auf. Wenn auch nicht so deutlich, so zeigen die

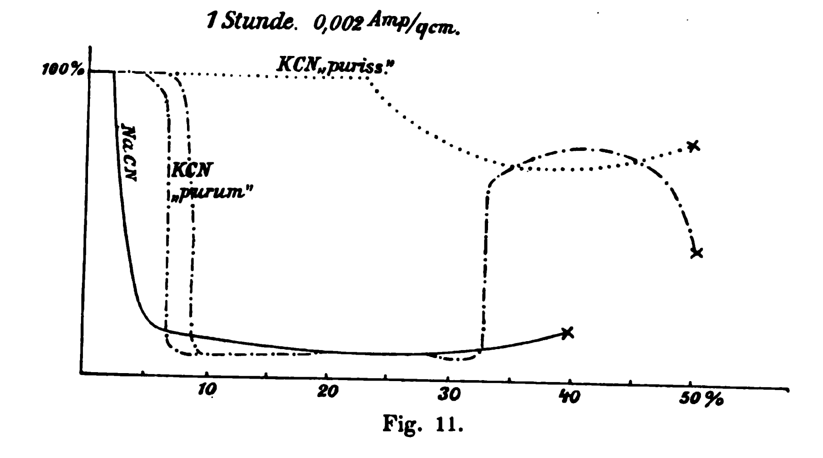


Fig. 11.

Kurven für reines KCN und NaCN auch dieses Verhalten. Bei höchst konzentrierter Lösung wird, wie Fig. 9 u. Fig. 10 zeigen, die Goldauflösung wieder begünstigt; dasselbe ergeben die Zahlen auf S. 348.

Die Beobachtung, dafs sich in fast gesättigter Cyankalilösung lockere Blätter an die Anode setzen oder abgleiten, erinnert an das Luckowsche Phänomen. Es ist möglich, dafs die Auflösung unter Bildung eines schwer löslichen Salzes hier in ähnlicher Weise erfolgt, wie Le Blanc und Binschedler[1] den Vorgang an Blei aufgeklärt haben. Andererseits erinnert diese Löslichkeit der passiven Anode an die von Pick[2] beobachtete Bildung von Ferrat an der passiven, sichtbar mit einer Oxydschicht bedeckten Eisenanode. Wie das Oxyd noch höher oxydiert werden kann zu einem löslichen Körper, so kann auch das unlösliche Cyanür noch weiter oxydiert werden zu dem Auricyanid. Die Reaktion würde nach folgender Gleichung erfolgen:

$$NaAu(CN)_2 + 2CN' \rightleftarrows NaAu(CN)_4 + 2\ominus.$$

[1] Le Blanc und Binschedler, *Z. f. Elektrochem.* 8 (1902), 255.

[2] Pick, *Z. f. Elektrochem.* 7 (1901), 713.

Sie wird durch Erhöhung der Cyanionenkonzentration nach rechts beschleunigt und an der Anode begünstigt. Das würde erklären, weshalb bei hoher Konzentration des Cyankali das Gold sich wieder stärker löst: die Schicht selbst wird durch starken CN'-Überschufs gelöst.

VII. Anwendung der Schichttheorie auf die Passivität anderer Metalle.

Unter den durch die Untersuchung der Goldpassivität in NaCN gegebenen Gesichtspunkten läfst sich nun auch das früher beschriebene Verhalten der Goldanode in $AuCl_3$-Lösung und Salzsäure betrachten. Auch hier wird durch eine unsichtbare, leitende oder nach HABER und GOLDSCHMIDT poröse, für die negativen Elektronen durchlässige Deckschicht die Goldauflösung verhindert. Die einfachste Annahme ist die, diese Schicht aus $AuCl_3$ bestehend anzusehen, das als solches so gut wie unlöslich ist.

Der Passivität des Eisens in Cyankali, die durch die Oxydtheorie nicht befriedigend erklärt werden kann, mufs eine gleiche Ursache zugeschrieben werden wie der des Goldes. Es schützt hier keine Oxydschicht, sondern eine komplexe Eisencyanverbindung die Anode.

Aus der die Passivierung bewirkenden Reaktion

$$x\,Fe(CN)_2 + y\,KCN \rightleftarrows K_yFe_x(CN)_{2x+y}$$

ist mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes wie beim Gold zu folgern, dafs bei sehr geringer KCN-Konzentration das Eisen anfangs aktiv sein mufs.

Es wurde deshalb das Verhalten von Eisenanoden in verschieden konzentrierten KCN- und NaCN-Lösungen untersucht. Die geschmirgelten Eisenanoden zeigten in 1%iger und höher konzentrierten Lösungen von KCN und NaCN nicht den geringsten Angriff. Zwischen beiden Lösungen zeigte sich der Unterschied, dafs in KCN leichter Paracyanbildung erfolgt als in NaCN, wo das entladene $(CN)_2$ farblos gelöst wird, ein Unterschied, der auch an Platinanoden zu bemerken ist.

Es wurden an der Eisenanode jetzt verdünntere Lösungen und geringere Stromdichte angewandt. Es zeigte sich, dafs bei etwa 0.001 Amp./qcm die Eisenanoden in 0.5%iger KCN-Lösung und NaCN-Lösung sichtlich angegriffen wurden. Während sie in den höheren Konzentrationen vollständig blank blieben, bildete sich bei 0.5%iger und verdünnterer Lösung eine etwa 1 mm dicke blaue

Haut, die aus Berliner Blau besteht und in Alkali löslich ist. In KCN konnte eine schwache Bildung von Berliner Blau auch schon bei 0.8%iger Lösung nachgewiesen werden, während unter sonst gleichen Bedingungen bei NaCN stärkere Verdünnung nötig ist. Ein quantitativer Unterschied zwischen den beiden Cyaniden ist also auch hier vorhanden und wird in der verschiedenen Löslichkeit der entstehenden Verbindung begründet sein.

Während und nach Fertigstellung dieser Untersuchungen sind zwei Arbeiten erschienen, die teilweise ähnliche Erscheinungen behandeln:

Albert Löb[1] fand bei Gelegenheit seiner auf Veranlassung von Le Blanc ausgeführten Untersuchungen mit Wechselstrom, dafs Kupfer bei Gleichstrom als Anode in KCN zuweilen passiv wird. Von welchen Bedingungen der Eintritt der Passivität wie auch die Paracyanbildung abhängt, konnte nicht entschieden werden. Der Anodenverlust beträgt in keinem der untersuchten Fälle weniger als 45%, meistens mehr. Da ziemlich erhebliche Stromdichten verwandt wurden, die etwa das zwanzigfache der hier benutzten betragen, so ist die nicht quantitative Auflösung des Kupfers nicht so überraschend. Sind die Versuchsbedingungen somit auch nicht direkt vergleichbar, so ist es doch von Interesse, dafs auch hier die Bildung eines aus $Cu(CN)_2$ bestehenden Häutchens beobachtet wurde.

Wir haben einen Versuch mit Kupferanoden bei geringerer Stromdichte ausgeführt: sie wurden bei 0.002 Amp./qcm auch nach 36stündiger Elektrolyse nicht passiv. In 5%iger Lösung wurde das Abrollen eines unlöslichen Niederschlages bemerkt, der in KCN aus braunem, in NaCN aus blauem Pulver bestand.

Im Anschlufs hieran wurde auch Nickel in bezug auf seine Passivität in KCN und NaCN untersucht. Le Blanc und Schick[2] fanden, dafs dieses Metall als Anode in 2 normaler KCN (= 13%) bei 0.0075 Amp./qcm anodischer Stromdichte sich quantitativ löste, bei 0.047 Amp. jedoch passiv war. Die Ergebnisse einer Versuchsreihe mit geringerer anodischer Stromdichte von 0.002 Amp./qcm sind in folgender Tabelle wiedergegeben.

Während es bei dieser Stromdichte nicht gelang, in KCN das Nickel zur Passivierung zu bringen, tritt dieses in NaCN ein, und

---

[1] A. Löb, *Z. f. Elelektrochem.* 12 (1906) und Dissert. Karlsruhe.

[2] Le Blanc und Schick, Boltzmann-Festschrift 1904, S. 183.

Elektrolyt		Anodenverlust	Beobachtet	
KCN	40 %	0.0706 g	91 %	Ni löst sich mit braunner Farbe
„	32 „	0.0716 g	93 „	
„	25 „	0.0749 g	97 „	
NaCN	40 „	0.0192 g	25 „	nach 2 Stunden Gas und $(CN)_2$
„	32 „	0.0257 g	33 „	„ 8 „ „
„	25 „	0.0427 g	54 „	sehr langer Zeit „

zwar um so eher, je konzentrierter die Lösung ist. Es gelten also auch für Nickel, nur quantitativ verschieden, dieselben Erwägungen wie für Gold. Auch hier übt das Natriumion einen stärker passivierenden Einflufs aus, als das Kaliumion.

Nach Abschlufs dieser Untersuchungen erschien ferner eine Arbeit von E. Müller und F. Spitzer[1], die die Frage der Passivität von Eisen, Nickel und Kobalt in Alkalilösung behandet. In dieser Untersuchung ist nachgewiesen, dafs die Passivität in vielen Fällen durch eine Oxydschicht verursacht wird, die sich auf der Anode bildet, wenn das Löslichkeitsprodukt des Oxyds in der Nähe der Anode überschritten wird. Es dürfte für diese Annahme von den Verfassern der Beweis, in gleicher Weise wie früher von Taylor und Inglis[2] beim Aluminium, dadurch geliefert sein, dafs festgestellt wurde, dafs die auf Platin niedergeschlagenen Oxyde der drei Metalle dieselben Eigenschaften wie die bezüglichen passiven Anoden besitzen. Als charakteristische Probe auf die Anwesenheit der unsichtbaren Oxydniederschläge bedienten sich die Verfasser der von Coehn und Osaka[3] für die an den verschiedenen Metalloxyden gefundenen Überspannungswerte des Sauerstoffs. Zur Erklärung der Ursache dieser Oxydbildung gingen die Verfasser von derselben Anschauung aus, die die Grundlage der Theorie ist, zu der diese Arbeit über die Passivität des Goldes geführt hat. —

Die im vorstehenden bewiesene Ansicht, dafs das Gold in Cyannatrium durch eine Natriumgoldcyanidschicht passiviert wird, läfst sich verallgemeinern und es widerspricht keine Tatsache der Annahme, dafs als Ursache jeder Passivität die Bedeckung der Anode mit einer unlöslichen festen Schicht anzusehen ist. Diese kann gutleitend oder schlechtleitend sein;[4] im ersteren Falle wird

---

[1] E. Müller und F. Spitzer, *Z. anorg. Chem.* 50 (1906), 321.

[2] Taylor und Inglis, *Proc. Roy. Soc.* 18, 301. Vergl. Ref. *Z. f. Elektrochem.* 12 (1906), 671.

[3] Coehn und Osaka, *Z. anorg. Chem.* 34 (1902), 86.

[4] Vergl. Barbarovsky, *Z. f. Elektrochem.* 11 (1905), 465, der eine gut- und schlechtleitende Magnesiumoxydschicht feststellt.

der weitere Stromdurchgang nicht gehindert. Diese Leitfähigkeit läſst sich mit HABER und GOLDSCHMIDT dadurch anschaulich und verständlich machen, daſs man in der Schicht „bewegliche Poren“ annimmt, die für Elektronen und vielleicht auch gewisse Ionen[1] durchlässig sind; die schlechtleitende Schicht ist z. B. die Ursache der Drosselwirkung der Aluminiumzelle und unterscheidet sich also nur durch die physikalische Beschaffenheit von der „passivierenden“, indem sie kleinere und weniger Poren hat.

Die schützende Deckschicht besteht aus dem Stoff, der aus dem Elektrolyten infolge Überschreitung seines Löslichkeitsproduktes durch die Vorgänge der Elektrolyse ausfällt. In den meisten Fällen ist es das Oxyd des Anodenmetalles, beim Gold, Eisen und Nickel, in Cyanidlösungen jedoch das komplexe Cyanid. Silber kann in Schwefelsäure durch eine Silbersulfatschicht passiviert werden,[2] Blei durch Bleichlorid.[3] Daſs in den meisten Fällen die Passivität durch eine Oxydschicht verursacht wird, liegt daran, daſs von den in Frage kommenden Verbindungen des Anodenmetalles, speziell Eisen, Nickel, Kobalt das Oxyd dasjenige mit der geringsten Löslichkeit ist und, nachdem durch anfängliche Lösung des Metalles das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds oder Oxyds überschritten ist, zuerst ausfällt und die Anode passiviert.

Nach den in dieser Arbeit über die Verschiedenheit der Wirkung von KCN und NaCN bei der elektrolytischen Goldauflösung gemachten Beobachtungen ist eine Notiz von Interesse, die kürzlich über negative Erfolge mit NaCN bei der technischen Goldextraktion erschien.[4] Es ist nämlich die Bemerkung gemacht worden, daſs NaCN nur 40 % des Goldes aus einer Erzcharge auszog, während KCN 75 % ausgezogen hatte. Die über dieses Verhalten angestellten Versuche ergaben keine befriedigende Erklärung. Aus der hier abgeschlossenen Untersuchung ergibt sich die Deutung der berichteten Tatsache in einfacher Weise. — Es dürfte darnach eine die Technik interessierende Erwägung bilden, ob sich natriumfreies Cyankali genügend wohlfeil beschaffen läſst, um seine Überlegenheit über das natriumhaltige bei der Goldauflösung nutzbar zu machen.

---

[1] Vergl. TAYLOR und INGLIS, l. c.

[2] HITTORF, *Z. f. Elektrochem.* 7 (1902), 168.

[3] GLASER, *Z. f. Elektrochem.* 7 (1902), 382.

[4] W. MANGENAU, *Eng. and Min. Journ.* 82 (1906), 363; Ref. *Chemiker-Ztg.* **1906**, Nr. 42, S. 383.

VIII. Zusammenfassung.

1. Es wurde die kathodische Goldabscheidung an der Hand von Zersetzungskurven untersucht.

a) Eine Lösung von Kaliumgoldcyanid, in welcher nur einwertiges Gold nachweisbar ist, zeigte nur eine Unstetigkeit in der kathodischen Zersetzungskurve.

b) Dagegen ergaben Lösungen von Goldchlorid, welche neben vorwiegend dreiwertigem Golde im Gleichgewichtszustande auch einwertiges in merklicher Menge enthalten und damit noch weitgehend übersättigt werden können, mehrere Knickpunkte in der Zersetzungskurve.

c) Es konnte durch Elektrolyse bei konstantem Potential innerhalb der verschiedenen Gebiete gezeigt werden, welchen Vorgängen die Knickpunkte der Zersetzungskurve entsprechen.

2. a) Die anodische Zersetzungskurve des Goldes in $AuCl_3$-Lösung wurde nicht im Einklang gefunden mit dem Resulat früherer Untersuchungen, dafs Gold in $AuCl_3$-Lösungen unangreifbar ist.

Ein starkes Ansteigen der Kurve bei kleinem Anodenpotential und der etwa 0.18 Volt später erfolgende Abfall deuten darauf, dafs ein kleines Gebiet bestehen mufs, in welchem Gold in $AuCl_3$ anodisch löslich ist, und dafs erst bei Überschreitung dieses Gebietes Passivität eintritt.

b) Die Elektrolysen bei festgehaltenem Potential lehrten im Einklang damit und im Gegensatz zu früheren Feststellungen, dafs in dem bezeichneten kleinen Gebiet von 0.18 Volt das Gold quantitativ dreiwertig in Lösung geht, und dafs erst bei Überschreitung des durch die anodische Zersetzungskurve bezeichneten Punktes (um nur 0.005 Volt) Passivität eintritt.

c) Die einmal bei hohem Potential erlangte Passivität zeigt auch bei der Rückkehr in das ursprüglich aktive Gebiet der Spannung eine Hysteresis. Während aber aufserhalb dieses Gebietes die Passivität der stabile Zustand ist, ist sie innerhalb der 0.18 Volt labil, und das Gold kehrt hier langsam in den aktiven Zustand zurück.

3. a) In Cyankali ist Gold anodisch einwertig löslich. Im käuflichen Cyankali tritt aber bei geringen Konzentrationen Passivität ein, während sie in reinem Cyankali auch bei höheren Konzentrationen ausbleibt.

b) Als Ursache wurde die Anwesenheit von Na-Ionen erkannt. Es konnte bewiesen werden, dafs die Passivität von einer

dünnen Schicht des gegenüber dem Kaliumgoldcyanid viel schwerer löslichen Natriumgoldcyanids verursacht wird.

4. Die hier ausgeführte Ansicht ist auch auf eine grofse Zahl anderer bekannter Passivitätsfälle anwendbar und erlaubt, diese in einfacher Weise zu erklären.

Hiernach ist die Passivität als Verhinderung der Auflösung durch eine unsichtbare, schwerlösliche, feste Deckschicht zu erklären, die an der Anode ausgefällt wird, nachdem durch anfängliche Lösung der Anode das Löslichkeitsprodukt des Anodenmetalliones und eines anderen im Elektrolyten enthaltenen Iones überschritten ist.

5. Die passivierende Wirkung des Natriumions kann als analytischer Nachweis für $Na^{\cdot}$ neben viel $K^{\cdot}$ Verwendung finden.

Göttingen, Institut f. physik. Chemie, Dezember 1906.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. August 1907.

Die Bestimmung von Molekelgewichten durch Verteilungsversuche.[1]

Von

J. Livingston R. Morgan und H. K. Benson.[2]

Nach Nernst,[3] Aulich[4] und anderen[5] ist es möglich, die Beziehung zwischen den Molekulargewichten einer Substanz in zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten zu finden, indem man sie zwischen beide verteilt. Die einfachste Ableitung dieses Gesetzes ist die folgende:

Angenommen, die Formel einer Substanz sei A in einem Lösungsmittel und A_n in einem damit nicht mischbaren Lösungsmittel, wo $n = 1$ oder gröfser ist. Die chemische Reaktion in dem heterogenen System aus zwei Schichten ist dann

$$n(A) = (A)_n$$

und die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes führt zu der Beziehung $\frac{C_{(A)n}}{C^n_{(A)}} = \text{const.}$, wo $C_{(A)n}$ und $C_{(A)}$ die Konzentrationen in Molen für die Volumeneinheit der Substanzen $(A)_n$ und A in den beiden Schichten sind.

---

[1] Auszug aus der Dissertation von H. K. Benson. (Columbia 1907.)

[2] Nach dem Manuskript ins Deutsche übertragen von J. Koppel-Berlin.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* 8 (1891), 110.

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* 8 (1891), 105.

[5] Siehe Hantzsch und Sebalt, *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 258. — Hantzsch und Vagt, *Zeitschr. phys. Chem.* **38** (1901), 705. — Roloff, *Zeitschr. phys. Chem.* **13** (1894), 341. — Jakowkin, *Zeitschr. phys. Chem.* **20** (1896), 19. — Hendrixson, *Z. anorg. Chem.* **13** (1897), 73. — Riecke, *Zeitschr. phys. Chem.* 7 (1891), 108. — H. Fischer, Dissertation, Breslau 1905. — Herz und Lewy, *Z. f. Elektrochem.* 11 (1905), 818 u. a.

Diese Konstante ist natürlich unabhängig von dem einzelnen Wert von $C_{(A)n}$ und $C_{(A)}$ und hängt nur von der Temperatur ab.

Ist $n = 1$ und die Substanz ein Gas, welches zwischen einer Flüssigkeit und dem Raum darüber verteilt ist, so hat man HENRYS Gesetz, nämlich $\frac{C_{\text{Gas}}}{C_{\text{gelöst}}} = \text{const.}$ Wenn $n = 2$ ist und die Lösungsmittel Wasser und Benzol und die Substanz Benzoesäure sind, so ergibt sich $\frac{C^2_{\text{Wasser}}}{C_{\text{Benzol}}} = \text{const.}$, bei jeder Temperatur und unabhängig von der Gesamtmenge der im System vorhandenen Benzoesäure.

Anstelle der Konzentration, d. h. der Mole im Liter können wir Gramm in der Volumeneinheit benutzen. So finden wir, da $C_1 = \frac{w_1}{M_1}$ und $C_2 = \frac{w_2}{M_2}$, und $M_1 = n \cdot M_2$, dafs const. $= C_1/C_2^n$ auch in der Form $(M_1/M_2^n \cdot \text{const.}) = w_1/w_2^n$ geschrieben werden kann, wo w_1 und w_2 die Gramme Substanz in den zwei Schichten für die Volumeneinheit sind. Mit anderen Worten, so lange bei allen Verdünnungen M_1/M_2^n eine Konstante ist, können wir w_1/w_2^n anstelle von C_1/C_2^n setzen und umgekehrt, wenn w_1/w_2 für alle Verdünnungen eine Konstante ist, mufs $M_1 = M_2$ sein.

Bei dieser Untersuchung wurden Stoffe angewendet, die bei Lösung und Verdünnung Wärme absorbieren und nach der Gefrierpunktsmethode Änderungen des Molekulargewichtes mit der Konzentration zeigen; aufserdem wurden noch Stoffe herangezogen, die zur Interpretation der ersteren erforderlich waren. Die in Grammen pro ccm ausgedrückten Ergebnisse sind die folgenden.

I. Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Äther.

W_w	W_e	W_w / W_e
0.0044	0.0025	1.76
0.0200	0.0101	1.98
0.0694	0.0370	1.88
0.0768	0.0364	2.11
0.1152	0.0616	1.87
		Mittel: 1.92

II. Verteilung von Essigsäure zwischen geschmolzenem $CaCl_2 . 6H_2O$ u. Äther.

W_S	W_e	W_S / W_e
0.0124	0.0175	0.709
0.0216	0.0285	0.757
0.0249	0.0358	0.696
0.0518	0.0767	0.675
0.0933	0.1229	0.759
0.1298	0.1940	0.669
		Mittel: 0.711

II. Verteilung von Essigsäure zwischen geschmolzenem LiNO$_3$.[illegible]

W_S	W_e	W_S / W_e
0.0092	0.0072	1.28
0.0216	0.0194	1.11
0.0261	0.0249	1.05
0.0533	0.0508	1.05
0.0869	0.0869	1.00
	Mittel:	1.09

IV. Verteilung von Äthylalkohol zwischen Wasser und Äther.

W_w	W_e	W_w / W_e
0.0116	0.0164	0.707
0.0289	0.0496	0.583
0.0543	0.0833	0.652
0.0660	0.1157	0.570
0.0689	0.1127	0.611
0.102	0.1896	0.538
	Mittel:	0.610

V. Verteilung von Äthylalkohol zwischen geschmolzenem $CaCl_2.6H_2O$ u. Äther.

W_e	W_e	W_S / W_e
0.0039	0.00387	1.01
0.025	0.0247	1.01
0.025	0.0210	1.19
0.0388	0.0332	1.14
0.0463	0.0369	1.26
0.098	0.0774	1.27
	Mittel:	1.15

VI. Verteilung von Äthylalkohol zwischen geschmolzenem $CaCl_2.6H_2O$ u. Benzol.

W_S	W_B	W_S / W_B
0.288	0.0382	7.54
0.4566	0.0606	7.53

VII. Verteilung von Äthylalkohol zwischen Wasser und Benzol.

W_w	W_B	W_w / W_B
0.040	0.0385	1.04
0.0693	0.0683	1.02
0.160	0.1316	1.22
0.262	0.1936	1.36

Durchweg kamen gleiche Volumina der beiden Lösungsmittel zur Anwendung und das System wurde bei 25° C geschüttelt, bis Gleichgewicht erreicht war. Die Essigsäure wurde mit Normalalkalilösung titriert, wobei Phenolphalein als Indikator diente. Den Gehalt an Alkohol in den beiden Schichten bestimmten wir nach dem Ver-

fahren von THORPE und HOLMES.[1] 25 ccm der Flüssigkeitsschicht wurde entnommen, in einen Scheidetrichter gebracht, mit Wasser auf 100 ccm verdünnt, die Lösung mit Natriumchlorid gesättigt und mit 40 ccm Petroleumäther versetzt. Nach 5 Minuten langem Schütteln liefs man die Schichten sich absetzen und entfernte die die untere zur Destillation. Die Petrolätherschicht wurde mehrfach mit gesättigter Salzlösung gewaschen und die Waschwässer der Hauptmenge hinzugefügt. Sodann wurde mit einem HOPKINS-Aufsatz und Kühler in einem 50 ccm Kolben destilliert, der durch einen Verschlufs gegen Verdunstung geschützt war. Nachdem die Destillation fortgesetzt war, bis $^1/_4$ der ursprünglichen Lösung übergegangen war, wurde der Kolben bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Um den Alkohol in diesem Destillat in Grammen zu bestimmen, wurde das spezifische Gewicht mit einem SPRENGEL-OSTWALDschen Pyknometer festgestellt und darauf mit Hilfe der Tabelle von MORLEY[2] der Prozentgehalt an Alkohol nach dem Gewicht bestimmt. Dies Gewicht war die in den ursprünglichen 25 ccm vorhandene Menge.

Besprechung der Ergebnisse.

Vor der Anwendung von Äther als zweites Lösungsmittel war es erforderlich, die Molekulargewichte von Alkohol und Essigsäure in dieser Flüssigkeit festzustellen; da dies mit Hilfe des Gefrierpunktsverfahrens nicht möglich ist, und da beim Erhitzen sowohl Lösungsmittel wie Gelöstes verdampfen, so dafs auch die Siedepunktsmethode versagt, gibt es keinen direkten Weg. Es wurde deswegen das folgende Verfahren angewendet: Die Molekulargewichte von Äthylalkohol und Essigsäure in Wasser sind bis zu hohen Konzentrationen bestimmt worden;[3] sie nehmen nur wenig mit der Konzentration zu. Lösungen von Essigsäure und Äthylalkohol in Wasser wurden mit dem gleichen Volumen Äther geschüttelt und gaben (vgl. Tabelle 1 und 4) praktisch innerhalb der Versuchsfehler konstante Werte. Die Tabellen 2, 3 und 5 zeigen gleichfalls Konstanz in dem Verhältnis für Essigsäure zwischen Äther und $CaCl_2.6H_2O$ und $LiNO_3.3H_2O$, sowie für Alkohol zwischen Äther und $CaCl_2.6H_2O$. Dies beweist, dafs Essigsäure und Alkohol

[1] *Trans. Chem. Soc.* **83** (1903), 314.
[2] *J. Amer. Chem. Soc.* **26** (1904), 1185.
[3] JONES und MURREY, *Am. Chem. Journ.* **30** (1903), 205.

praktisch dasselbe Molekulargewicht in Äther haben wie in Wasser (nach der Gefrierpunktsmethode ist ja das Molekulargewicht fast unabhängig von der Konzentration). Dies beweist ferner, dafs das Molekulargewicht tatsächlich dasselbe ist wie in geschmolzenem $CaCl_2 . 6H_2O$, trotzdem nach MORGAN und BENSON die Gefrierpunktsmethode bei hohen Konzentrationen zu unmöglichen Zahlen führt. Weiterhin zeigt der Verteilungskoeffizient, dafs das Molekulargewicht von Alkohol in Benzol (Tabelle 7), selbst wenn man die Versuchsfehler unberücksichtigt läfst, nicht so stark mit der Konzentration sich ändert, wie nach den Gefrierpunktsversuchen von BECKMANN,[1] der den Wert $M = 318$ für eine Lösung mit 32.45 g Alkohol in 100 g Benzol fand.

Durchweg ist natürlich überall die Dissoziation unberücksichtigt geblieben, denn in allen untersuchten Fällen ist sie im Vergleich mit den Versuchsfehlern zu vernachlässigen, und es war hier mehr Einfachheit als Allgemeinheit von Wichtigkeit.

Zusammenfassung.

1. Die Molekulargewichte von Essigsäure und Äthylalkohol in Äther sind dieselben wie in Wasser, d. h. Cw/Ce für Essigsäure und Alkohol ist konstant und unabhängig von der Verdünnung.

2. Das Molekulargewicht von Alkohol und Essigsäure in geschmolzenen $CaCl_2.6H_2O$ und $LiNO_3.3H_2O$ ist nach dem Verteilungskoeffizienten dasselbe wie in Wasser, obwohl Gefrierpunktsmessungen nach MORGAN und BENSON unter Anwendung der gewöhnlichen Formel zu unmöglichen Werten in konzentrierten Lösungen geführt haben.

3. Das Molekulargewicht von Alkohol in Benzol scheint nach Verteilungsversuchen nicht in demselben Umfange mit der Konzentration zu variieren, wie nach den Gefrierpunktsbestimmungen.

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 2 (1888), 728.

Havemeyer Laboratories of Columbia University. Laboratory of Physical Chemistry, Juni 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juni 1907.

Dirhodanatotetramminchromisalze.

Von

P. Pfeiffer und M. Tilgner.

Der eine von uns[1] hat vor kurzem gezeigt, dafs sich das Chloroaquochlorid $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Cl]Cl_2$ über die Hydroxoverbindung $[Cr(NH_3)_4(OH_2)(OH)]S_2O_6$ in die Diaquotetramminsalze $[Cr(NH_3)_4 . (OH_2)_2]X_3$ überführen läfst und dafs letztere wieder leicht ein Molekül Wasser abspalten unter Bildung der hauptsächlich von Cleve[2] untersuchten Acidoaquosalze. Es erschien uns nun von Interesse, zu versuchen, auch die bisher noch unbekannten Diacidotetramminverbindungen des Chroms darzustellen, um so unsere Kenntnisse über die Tetramminreihe dieses Metalls zu vervollständigen.

Bisher ist es uns nicht gelungen, Dichloro- oder Dibromotetramminchromsalze zu gewinnen, was um so bemerkenswerter ist, als in der Tetraquo-, Diaquodiammin-, Diaquodipyridin-, Aquotriammin- und Diäthylendiaminreihe des Chroms die entsprechenden Körper leicht und bequem zu fassen sind.

Dagegen konnten wir relativ leicht durch Einwirkung von Rhodankalium auf das Chloroaquochlorid, die zu den Diacidotetramminverbindungen gehörigen, Dirhodanatosalze $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]X$ darstellen und sie auch genau charakterisieren. Eingehender untersucht wurden das Chlorid, Bromid, Rhodanid, Nitrat und Sulfat der Reihe.[3] Im ganzen kennt man nunmehr 6 Tetramminsalzreihen

---

[1] P. Pfeiffer, *Ber.* **1907**, Heft 12.

[2] *Oefvers. A. S.* **1861**, 165; *Akad. Sv.* **6**, Nr. 4, S. 6, s. auch Jörgensen, *Journ. prakt. Chem.* [2] **20**, 105; **42**, 206.

[3] Über ein von Werner und Halban dargestelltes Dirhodanatochlorid siehe weiter unten.

des Chroms. Es sind dies die am längsten bekannten drei Acidoaquoreihen: $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Cl]X_2$, $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Br]X_2$ und $[Cr(NH_3)_4 \cdot (OH_2)J]X_2$; ferner die Diaquosalze $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]X_3$, die Dirhodanatosalze $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]X$ und die Oxalatoverbindungen $[Cr(NH_3)_4 \cdot C_2O_4]X$.[1] Nimmt man die Diaquosalze als Ausgangspunkt, so sieht man deutlich, wie für jedes verschwindende H_2O-Molekül ein negativer Rest seinen Ionencharakter einbüſst, ein Zeichen, wie wesentlich der Anteil des Wassers am konstitutionellen Aufbau der Verbindungen ist.

Über die Darstellung der einzelnen Dirhodanatosalze sei kurz folgendes mitgeteilt. Erwärmt man eine wässerige Lösung von Chloroaquotetramminchlorid mit überschüssigem Rhodankalium, oder läſst man sie einige Zeitlang bei gewöhnlicher Temperatur mit diesem Reagens stehen, so schlägt die Farbe von violettrot nach orangerot um, indem sich das Dirhodanatotetramminion $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]^{\cdot}$ bildet. Ist die Lösung sehr konzentriert, so krystallisiert bald das Rhodanid der Reihe aus; das entsprechende Chlorid und Bromid gewinnt man aus etwas verdünnteren Lösungen durch Zusatz von Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure; die entstandenen Fällungen müssen dann noch mehrfach umkrystallisiert werden Verreibt man das Chlorid der Reihe mit Schwefelsäure, so bildet sich das Sulfat $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]_2SO_4$, das entsprechende Nitrat entsteht aus dem Chlorid durch Umfällen mit Salpetersäure.

Die Dirhodanatosalze stellen sämtlich ziegelrote bis orangerote krystallinische Pulver dar, die in Wasser mit orangeroter Farbe und neutraler Reaktion löslich sind. Speziell für das Chlorid wurde die Löslichkeit zu etwa 2 g pro 100 ccm Lösung bestimmt. Sie geben, mit Ausnahme des Rhodanids der Reihe, in wässeriger Lösung primär keine Rhodanionenreaktion, ein Beweis, daſs die Rhodanreste komplex gebunden sind; erst beim Kochen mit Eisenchlorid tritt Blutrotfärbung auf. Die Zugehörigkeit der untersuchten Salze zur Tetramminchromreihe läſst sich am schönsten durch den Abbau mit Chlor beweisen. Leitet man in die wässerige Aufschlämmung derselben einen starken Chlorstrom ein, so werden die Rhodanreste zerstört und es bilden sich die in salzsaurer Lösung stabilen Chloroaquotetramminsalze $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Cl]X_2$. Isoliert wurde das Chloroaquotetramminradikal in Form des charakteristischen, gut krystallisierten Sulfats, dessen Analysendaten auf die erwartete Formel

[1] Pfeiffer und Basci, *Ber.* 38 (1905), 3592.

$[Cr(NH_3)_4(OH_2)Cl]SO_4$ stimmten. Da nun die Dirhodanatosalze nach obigem aus dem Chlorid der Chloroaquotetramminreihe durch Einwirkung von Rhodankalium entstehen, so haben wir zwischen den Chloroaquo- und den Dirhodanatosalzen der Tetramminchromreihe durchaus reversible Beziehungen:

$$[Cr(NH_3)_4)OH_2)Cl]X_2 \underset{Cl_2}{\overset{SCNK}{\rightleftarrows}} [Cr(NH_3)_4(SCN)_2]X.$$

Ganz analoge Zusammenhänge bestehen nun aber, wie ich schon früher mitgeteilt habe, zwischen den Oxalatosalzen und den Chloroaquosalzen, ferner auch zwischen den Diaquosalzen und den letzteren, so dafs wir nunmehr für die gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Salzreihen des Tetramminchroms folgendes Gesamtbild erhalten:

$$\begin{array}{ccccc} [(H_3N)_4CrC_2O_4]^{\cdot} & \rightleftarrows & [(H_3N)_4Cr(OH_2)Cl]^{\cdot\cdot} & \rightleftarrows & [(H_3N)_4Cr(OH_2)_2]^{\cdot\cdot\cdot} \\ & & \uparrow\downarrow & & \uparrow\downarrow \\ & & [(H_3N)_4Cr(SCN)_2]^{\cdot} & & [(H_3N)_4Cr(OH_2)(OH)]^{\cdot\cdot} \end{array}$$

Sie sind mithin sämtlich mit den Oxalatosalzen eindeutig verknüpft. Letztere sind nun aber, da in ihnen der ringförmige Komplex

$$Cr\langle\begin{matrix} O-CO \\ | \\ O-CO \end{matrix}$$

vorhanden ist, als Cisverbindungen aufzufassen, so dafs es naheliegt, auch die übrigen bisher bekannten Tetramminverbindungen des Chroms zur Cisreihe zu rechnen.

Die Dirhodanatotetramminsalze bilden das dritte Glied in der Übergangsreihe zwischen den Hexamminsalzen und den Hexarhodanatosalzen des Chroms. Mit dieser Stellung harmoniert vor allem sehr gut ihre Farbe. Die Hexamminsalze sind bekanntlich gelb gefärbt, die vor kurzem von Werner und Halban[1] beschriebenen Monorhodanatopentamminsalze besitzen eine orangegelbe Farbe. Ihnen schliefsen sich die orangeroten Dirhodanatotetramminsalze an, denen das rote Trirhodanatotriamminchrom folgt. Die Tetrarhodanatodiamminchromiate sind violettstichigrot und schliefslich die Hexarhodanatochromiate violett gefärbt. Wir haben hier also eine ähnliche systematische Farbenvertiefung, wie sie in der Übergangsreihe zwischen den Hexamminsalzen und den Hexaquosalzen, ebenfalls von gelb nach violett, eintritt. Dafs hier eine allgemeine Gesetz-

[1] Werner und Halban, *Ber.* **39** (1906), 2668.

mäfsigkeit vorhanden ist, zeigt deutlich die Tatsache, dafs sich den gelben Hexamminsalzen ferner noch die orangeroten Oxalatotetramminsalze, die violettroten Dioxalatoäthylendiaminchromiate und die blauen Trioxalatosalze anschliefsen:

$$\underset{\text{gelb}}{[Cr(NH_3)_6]X_3} \begin{cases} \nearrow \underset{\text{orangegelb}}{\left[Cr{(NH_3)_5 \atop (OH_2)}\right]X_3} \rightarrow \underset{\text{orangerot}}{\left[Cr{(NH_3)_4 \atop (OH_2)_2}\right]X_3} \rightarrow \underset{\text{blafsrot}}{\left[Cr{(NH_3)_3 \atop (OH_2)_3}\right]X_3} \rightarrow \underset{\text{violettrot}}{\left[Cr{(NH_3)_2 \atop (OH_2)_4}\right]X_3} \rightarrow \underset{\text{violet}}{[Cr(OH_2)} \\ \searrow \underset{\text{orangegelb}}{\left[Cr{(NH_3)_5 \atop (SCN)}\right]X_2} \rightarrow \underset{\text{orangerot}}{\left[Cr{(NH_3)_4 \atop (SCN)_2}\right]X} \rightarrow \underset{\text{rot}}{\left[Cr{(NH_3)_3 \atop (SCN)_3}\right]} \rightarrow \underset{\text{violettstichigrot}}{\left[Cr{(NH_3)_2 \atop (SCN)_4}\right]Me} \rightarrow \underset{\text{violett}}{[Cr(SCN)_6} \\ \longrightarrow \underset{\text{orangerot}}{\left[Cr{(NH_3)_4 \atop C_2O_4}\right]X} \longrightarrow \underset{\text{violettrot}}{\left[Cr{en \atop (C_2O_4)_2}\right]Me} \rightarrow \underset{\text{blau}}{[Cr(C_2O_4)_3} \end{cases}$$

Aus dieser kleinen Tabelle ersieht man, dafs die Farbenvertiefung nicht etwa durch eine systematische Änderung der Wertigkeit des komplexen Radikals bedingt wird, indem dieser Wechsel zwar bei den Rhodanato- und Oxalatosalzen erfolgt, bei den Aquosalzen aber fehlt. Für die Gröfse und Richtung der Farbenänderung in einer bestimmten Salzreihe ist vielmehr der Substitutionsgrad im komplexen Radikal der mafsgebende Faktor, wobei besonders bemerkenswert ist, dafs der Ersatz von Ammoniakmolekülen durch nullwertige Wassermoleküle ganz analoge Effekte hervorruft, wie der Ersatz derselben durch einwertige Rhodanreste Diese so einfachen Beziehungen zwischen den Farben der einzelnen Salze weisen entschieden auf einen analogen strukturellen und sterischen Aufbau all dieser Verbindungen hin; sie zeigen also aufs neue die Zweckmäfsigkeit der Wernerschen Koordinationslehre, nach der zum Beispiel Wassermoleküle und Rhodanreste koordinativ durchaus gleichwertig sind.

Vor einiger Zeit haben Werner und Halban[1] kurz ein Dirhodanatotetramminchlorid beschrieben, welches sie durch Einwirkung von Salzsäure auf das Erhitzungsprodukt von Rhodanatopentamminrhodanid erhielten. Ob dasselbe identisch mit dem Chlorid unserer Dirhodanatoreihe ist, oder aber ein zu demselben isomeres Salz darstellt, wird sich erst durch eine genauere Untersuchung des Werner-Halbanschen Körpers entscheiden lassen.

[1] Werner und Halban, *Ber.* **39** (1906), 2668.

Experimentelles.

1. Chlorid $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]Cl$.

Man löst Chloroaquotetramminchromchlorid in der 20fachen Menge Wasser, gibt die $3^1/_2$fache Menge Rhodankalium hinzu, versetzt die Flüssigkeit mit einigen Tropfen Essigsäure und erhitzt sie eine kurze Zeitlang bis zum eben beginnenden Sieden. Sobald der Farbenumschlag von rotviolett nach orangerot eingetreten ist, läfst man die Lösung erkalten und versetzt sie mit konzentrierter Salzsäure. Es fällt dann das rohe Dirhodanatochlorid als ziegelrotes, krystallinisches Pulver aus. Die Ausbeute an demselben entspricht etwa der Menge des angewandten Chloroaquochlorids. Das Chlorid durch Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit konzentrierter Salzsäure völlig zu reinigen, gelingt nicht. Dagegen wird eine analysenreine Substanz erhalten, wenn das Rohprodukt zunächst zweimal mit Salzsäure umgefällt und dann aus 60° warmem Wasser umkrystallisiert wird.

Das Dirhodanatochlorid stellt ein ziegelrotes bis orangerotes krystallinisches Pulver dar, welches sich in Wasser mit orangeroter Farbe und neutraler Reaktion löst. Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 16°: 1.96 g bis 1.98 g pro 100 ccm Lösung. Die frisch bereitete wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Rhodanreaktion; erst beim Erhitzen tritt Blutrotfärbung ein, indem sich das Dirhodanatochlorid zersetzt. Mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodkalium werden reichliche, orangerote Fällungen erhalten; mit einer 10 %igen H_2PtCl_6-Lösung entsteht in quantitativer Menge ein braunoranger Niederschlag. Durch Zusatz von Salpetersäure zur gesättigten wässerigen Lösung des Chlorids wird das Nitrat der Reihe ausgefällt; läfst man das Ganze einige Stunden lang stehen, so ist der Niederschlag wieder verschwunden und es hat sich eine rotviolette Lösung gebildet. Natriumdithionat gibt keine Fällungsreaktion.

Analyse. Die Analysen beziehen sich auf die bei 90° getrocknete Substanz; der beim Erhitzen der lufttrokenen Substanz auftretende Gewichtsverlust betrug etwa 1.8 %. — Die Rhodan- und Halogenbestimmungen wurden bei dieser und den folgenden Substanzen so ausgeführt, dafs zunächst mit Silbernitrat aus der heifsen, mit Salpetersäure angesäuerten Lösung ein Gemenge von Rhodansilber und Halogensilber ausgefällt wurde. Dasselbe wurde kalt filtriert, kalt gewaschen und dann bei 100° getrocknet. Darauf wurde

das Gemenge im Chlorstrom in Chlorsilber übergeführt und aus der Gewichtsabnahme der Gehalt an Rhodan und Halogen berechnet.

1. 0.1101 g Substanz gaben 0.0310 g Cr_2O_3.
2. 0.1058 g Substanz gaben 0.0299 g Cr_2O_3.
3. 0.1240 g Substanz gaben 35.05 ccm N (725 mm, 18°).
4. 0.1134 g Substanz gaben 32.21 ccm N (721 mm, 20°).
5. 0.1108 g Substanz gaben einen Niederschlag von 0.1950 g AgCl + AgSCN; 0.1406 g dieses Gemenges zeigten beim Überleiten von Chlor eine Gewichtsabnahme von 0.0132 g.
6. 0.1202 g Substanz gaben eine Fällung von 0.2106 g AgCl + AgSCN; 0.1464 g dieses Gemenges zeigten beim Überleiten von Chlor eine Gewichtsabnahme von 0.0137 g.

Ber.:	**Cr** 19.15	**N** 30.97	**SCN** 42.72	**Cl** 13.04
Gef.:	„ 19.28; 19.35	„ 31.10; 30.78	„ 42.73; 42.33	„ 13.39; 13.41

Einwirkung von Äthylendiamin auf das Dirhodanatochlorid.

Diese Reaktion wurde in der Absicht ausgeführt, die vier im Dirhodanatochlorid vorhandenen Ammoniakmoleküle durch zwei Äthylendiaminmoleküle zu ersetzen, um so zu einer der beiden bekannten Dirhodanatodiäthylendiaminchromreihen $[Cr\,en_2\,(SCN)_2]X$ zu gelangen. Jedoch entstand sofort Triäthylendiaminchromsalz $[Cr\,en_3]X_3$. — 1 g Dirhodanatochlorid wurde mit 2 g Äthylendiaminmonohydrat so lange in einem kleinen mit Steigrohr versehenen Kölbchen erwärmt, bis die ganze Masse gelb geworden war. Das Reaktionsprodukt wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit einer konzentrierten Jodkaliumlösung versetzt. Es fiel dann das Luteojodid $[Cr\,en_3]J_3, H_2O$ in schönen, gelben Krystallen aus.

Analyse der lufttrockenen Substanz: 0.1788 g Substanz gaben 0.1990 g AgJ.

Berechnet: **J** 60.37. Gefunden: **J** 60.16.

2. Bromid $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]Br$.

Zur Darstellung des Bromids der Reihe löst man das Chloroaquotetramminchlorid in der etwa 20fachen Gewichtsmenge Wasser, gibt die $2^1/_2$fache Menge Rhodankalium hinzu, säuert mit Essigsäure an und erwärmt dann das Ganze so lange, bis der Farbenumschlag von violettrot nach orangerot eingetreten ist; Überhitzung muſs

solut vermieden werden, da dann weitgehende Zersetzung erfolgt. ın läſst man die Lösung erkalten und versetzt sie mit Brom- sserstoffsäure. Man erhält so ein ziegelrotes bis orangerotes ılver, dessen Menge etwa das $1^1/_2$ fache vom angewandten loroaquochlorid beträgt. Das Bromid nur durch Umfällen zu nigen, gelingt ebensowenig wie beim Chlorid der Reihe. Wird er das zweimal aus wässeriger Lösung mit Bromwasserstoffsäure ıgefällte Rohprodukt noch zweimal aus 60° warmem Wasser ıkrystallisiert, so hat man ein völlig analysenreines Salz. Natürlich mit diesen Reinigungsprozessen ein erheblicher Substanzverlust rbunden.

Das Bromid gleicht in seinen physikalischen und chemischen genschaften völlig dem Chlorid. Seine Löslichkeit in Wasser ist n derselben Gröſsenordnung wie die des Chlorids und Rhodanids r Reihe. Die wässerige Lösung ist orangerot gefärbt; sie reagiert utral und gibt mit Eisenchlorid keine Rhodanreaktion. Mit Brom- ısserstoffsäure gibt sie eine orangerote pulverige Fällung; ebenso tstehen reichliche Niederschläge mit Jodkalium (orangerot) und ıecksilberbromid (rosarot). Aus einer konzentrierten wässerigen ısung werden auch durch Salzsäure und Salpetersäure allmählich angerote Salze ausgefällt; dagegen sind Rhodankalium, Kalium- alat und Ammoniumsulfat ohne fällende Wirkung.

Analysen (der bei 90° getrockneten Substanz).

0.0986 g Substanz gaben 0.0237 g Cr_2O_3.
0.1279 g Substanz gaben 0.0296 g Cr_2O_3.
0.1028 g Substanz gaben 25.6 ccm N (22°, 720 mm).
0.1074 g Substanz gaben 26.7 ccm N (21°, 720 mm).
0.1358 g Substanz gaben 0.2224 g AgBr + AgSCN; 0.1603 g əses Gemenges gaben im Chlorstrom 0.1327 g AgCl.
0.1356 g Substanz gaben 0.2241 g AgBr + AgSCN; 0.2130 g əses Gemenges gaben im Chlorstrom 0.1764 g AgCl.

ɪr.:	Cr 16.46	N 26.72	SCN 36.71	Br 25.26
əf.:	„ 16.47; 15.85	„ 26.61; 26.76	„ 36.72; 36.98	„ 24.97; 25.36

3. Rhodanid $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]SCN$.

Dieser Körper bildet sich, wenn man eine möglichst konzen- erte wässerige Lösung von Chloroaquotetramminchlorid mit der $/_2$fachen Menge Rhodankalium bis zum Farbenumschlag nach angerot erwärmt und die Lösung dann erkalten läſst, wobei man

zweckmäfsig mit Eiswasser kühlt. Es scheiden sich bald kleine dunkel-orangerote Krystalle ab. Aufserdem erhält man das Dirhodanatorhodanid, wenn man die konzentrierte wässerige Lösung des Chloroaquochlorids bei gewöhnlicher Temperatur mit der $2^1/_2$fachen Menge Rhodankalium versetzt und nun die Flüssigkeit, ohne sie vorher zu erwärmen, ruhig stehen läfst. Nach etwa 6—8 Tagen hat sich das Dirhodanatorhodanid in reichlicher Menge abgeschieden.

Das Rhodanid bildet ein krystallinisches rotoranges Pulver, dessen Nuance dunkler ist, als die des Chlorids, Bromids und Nitrats der Reihe. In Wasser löst es sich gut mit orangeroter Farbe; seine wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine starke Rhodanreaktion, mit konzentrierter Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Jodkalium rotorange Niederschläge.

Analyse.

0.1322 g Substanz gaben 0.0356 g Cr_2O_3.
0.1233 g Substanz gaben 0.0325 g Cr_2O_3.
0.1139 g Substanz gaben 35.0 ccm N (20°, 728 mm).
0.1251 g Substanz gaben 38.3 ccm N (21°, 730 mm).
0.2773 g Substanz gaben 0.4711 AgSCN.
0.1481 g Substanz gaben 0.2518 g AgSCN.

Berechnet:	**Cr** 17.73	**N** 33.36	**SCN** 59.14
Gefunden:	„ 18.44; 18.05	„ 33.55; 33.60	„ 59.44; 59.49

4. Nitrat $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]NO_3$.

Es wurden zunächst verschiedene Versuche angestellt, das Nitrat, analog dem Chlorid und Bromid der Reihe, direkt ausgehend von dem Chloroaquotetramminchlorid zu gewinnen; dieselben führten jedoch nicht zum Ziel. Es gelang dann, das Nitrat in reinem Zustand durch doppelten Umsatz des Chlorids der Reihe mit Salpetersäure darzustellen. — Eine bei 30° gesättigte, wässerige Lösung des Dirhodanatochlorids wurde mit konzentrierter Salpetersäure versetzt; das rohe Nitrat fiel bald als pulveriger Niederschlag aus, und zwar in einer Menge, die etwa 50 % vom Gewicht des Chlorids betrug. Zur Reinigung wurde das Nitrat in Wasser gelöst und wieder mit Salpetersäure ausgefällt. Dieser Prozefs wurde noch zweimal wiederholt.

Das Nitrat bildet ein dunkelziegelrotes, krystallinisches Pulver, welches aus ganz winzigen Nädelchen besteht; es ist in Wasser gut mit orangeroter Farbe und neutraler Reaktion löslich. Die wässerige

Lösung gibt mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure orangerote Fällungen. Erhitzt man das Nitrat auf 90°, so tritt allmähliche Zersetzung ein, so daſs die Substanz zur Analyse über Phosphorpentoxyd getrocknet werden muſste.

Analyse.

0.1039 g Substanz gaben 0.0263 g Cr_2O_3.
0.1122 g Substanz gaben 0.0288 g Cr_2O_3.
0.1095 g Substanz gaben 33.6 ccm N (730 mm, 24°).
0.0890 g Substanz gaben 27.2 ccm N (720 mm, 22°).
0.1554 g Substanz gaben 0.1729 g AgSCN.
0.1557 g Substanz gaben 0.1741 g AgSCN.

Berechnet:	Cr 17.45	N 32.90	SCN 38.88
Gefunden:	„ 17.33; 17.57	„ 33.02; 32.73	„ 38.93; 39.12

5. Sulfat $[Cr(NH_3)_4(SCN)_2]_2SO_4$.

Die Versuche, das Sulfat analog dem Chlorid und Bromid der Reihe, direkt ausgehend vom Chloroaquotetramminchlorid darzustellen, indem die Salzsäure resp. Bromwasserstoffsäure durch Schwefelsäure oder auch Ammoniumsulfat ersetzt wurde, führten nicht zum Ziel. Auf folgendem Wege läſst es sich aber das Sulfat leicht aus dem Chlorid der Dirhodanatoreihe gewinnen. Man verreibt das feste Dirhodanatochlorid mit konzentrierter Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist, und läſst die Masse dann etwa 2 Stunden lang stehen; während dieser Zeit findet lebhafte Salzsäureentwickelung statt. Den entstandenen Salzbrei preſst man auf einer Tonplatte ab und wiederholt den ganzen Prozeſs noch etwa 3—4 mal, bis die Salzsäureentwickelung beendet ist. Das schlieſslich erhaltene rohe Sulfat wird nun aus warmer verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) umkrystallisiert. Hierbei muſs sehr vorsichtig erwärmt werden, da leicht Zersetzung eintritt. Man erhält so das Sulfat in Form ziegelroter bis orangeroter Kryställchen, die in Wasser sehr leicht mit orangeroter Farbe löslich sind.

Analyse.

0.1285 g Substanz gaben 0.0341 g Cr_2O_3.
0.1374 g Substanz gaben 0.0362 g Cr_2O_3.
0.1564 g Substanz gaben 0.1836 g AgSCN.
0.1127 g Substanz gaben 0.1329 g AgSCN.
0.1130 g Substanz gaben 0.0452 g $BaSO_4$.

0.1691 g Substanz gaben 0.0674 g $BaSO_4$.
0.1138 g Substanz gaben 30.9 ccm N (21°, 722 mm).
0.1251 g Substanz gaben 33.6 ccm N (19°, 726 mm).

Ber.:	**Cr** 18.32	**SCN** 40.83	SO_4 16.88	**N** 29.60
Gef.:	„ 18.16; 18.04	„ 41.06; 41.26	„ 16.46; 16.40	„ 29.36; 29.47

6. Abbau des Dirhodanatotetramminchromchlorids.

Man schlämmt 3 g des Dirhodanatochlorids in wenig Wasser auf und leitet 2 Stunden lang einen guten Chlorstrom in die Flüssigkeit ein. Hierbei tritt unter starker Wärmeentwickelung ein Farbenumschlag von orangerot nach rotviolett ein. Nach dem Erkalten ist das Reaktionsgefäſs mit einem Magma angefüllt, welches neben etwas unverändertem Dirhodanatosalz in der Hauptsache violettrote Krystalle enthält. Man behandelt nun das abgesaugte Krystallgemenge mit so viel Wasser, daſs gerade der violettrote Körper in Lösung geht, filtriert, und versetzt das Filtrat mit einer konzentrierten wässerigen Ammonsulfatlösung, und zwar in solchen Mengenverhältnissen, daſs auf 4 ccm der violettroten Lösung etwa 1 ccm der Ammonsulfatlösung kommt. Nach einiger Zeit scheiden sich dann aus der Flüssigkeit in reichlicher Menge schöne dunkelviolettrote Krystalle ab, die gemäſs ihren Eigenschaften und den Ergebnissen der Analyse aus reinem Chloroaquotetramminchromsulfat $[Cr(NH_3)_4(OH_2)Cl]SO_4$ bestehen.

Analyse.

0.1045 g Substanz gaben 0.0290 g Cr_2O_3.
0.1225 g Substanz gaben 23.3 ccm N (22°, 728 mm).
0.1030 g Substanz gaben 0.0890 g $BaSO_4$.
0.1076 g Substanz gaben 0.0556 g AgCl.

Berechnet:	**Cr** 19.31	**N** 20.82	SO_4 35.61	**Cl** 13.13
Gefunden:	„ 19.00	„ 20.61	„ 35.55	„ 12.78

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, Juli 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1907.

Ebullioskopische Bestimmungen in Phosgen, Äthylchlorid und Schwefeldioxyd.

Nach Versuchen mit Fritz Junker.

Von

Ernst Beckmann.

Mit 2 Figuren im Text.

Im Anschlufs an früher bereits mitgeteilte Versuche über Schwefelchloride erschien es wünschenswert, ebullioskopische Bestimmungen in Lösungsmitteln von niedrigem Siedepunkte und chemischer Indifferenz gegenüber diesen Substanzen ausführen zu können.

Als ein solches Lösungsmittel wurde zunächst flüssiges Phosgen in Betracht gezogen und zu seiner Charakterisierung etwas näher untersucht.

I. Lösungsmittel Phosgen. (Sp. + 8.2°)

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Phosgen war in Stahlbomben von den Höchster Farbwerken geliefert. Zur Kondensation für Versuche leitet man das Gas durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure in ein von Eiskochsalzmischung umgebenes Glasrohr; es resultiert eine wasserhelle leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 8.2° (756 mm Druck) siedet und beim Siedepunkt das spezifische Gewicht 1.42 besitzt.

Löslichkeitsversuche.

Nur gegenüber relativ wenigen anorganischen Stoffen ergab sich Phosgen als ein wirklich brauchbares Lösungsmittel.

Unlöslich waren:

Phosphor (rot),
Arsen,
Arsenigsäureanhydrid,
Borsäureanhydrid,
Antimon,
Wismut,
Zinnchlorür,
Schwefel,
Selen, -chlorür, -chlorid,
Natrium, Kalium, Calcium,
Rhodanate, Sulfide, Sulfate, der Alkalien und alkalischen Erden,
Zinkchlorid,
Ferrichlorid, -sulfat,
Ferrisulfat,
Chromchlorid,
Quecksilberchlorid, -jodid,
Kupferchlorür, -chlorid,
Bleichlorid, -chromat,
Silberchlorid.

Genügend löslich waren:

Jod, Jodtrichlorid, Arsentrichlorid, Antimontrichlorid, Antimonpentachlorid und die Schwefelchloride, sowie organische Substanzen in groſser Zahl.

Versuchsanordnung.

Der Siedeapparat war dem für die Versuche mit flüssigem Chlor[1] benutzten ähnlich und ist in Fig. 1 abgebildet. Um das Siederohr *B* mit flüssigem Phosgen zu füllen, wird es mit oder ohne den Luftmantel *C* in ein Becherglas mit Eiskochsalzmischung gebracht, während durch das Einleitungsrohr *A* das der Bombe entströmende Phosgengas nach dem Passieren von Schwefelsäure zugeleitet wird. Anfangs leitet man das Gas rascher zu, um die Luft aus dem Apparat zu verdrängen, später wird der Gasstrom gemäſsigt. Das nicht kondensierte Gas gelangt in das mit Filz isolierte Rohr *E* und weiterhin in die Rückfluſsschlange *F*, welche mit Eiskochsalzmischung umgeben ist. Von der Kühlschlange aus wird das Gas zu einem Chlorcalciumtrockenturm und sodann in einen gut ziehenden Abzug geleitet. Der Tubus *D* mit Glasstopfen dient zum Einführen der Substanz.

Wegen der nachhaltigen Wirkung des Gases auf die Atmungsorgane ist es unbedingt nötig, den Apparat vollständig zu dichten. Die am Apparate befindlichen Schliffe werden mit Paraffin eingefettet; damit aber aus dem Kühlgefäſs *G* keine Flüssigkeit in den Apparat gelangt, wird der Schliff der Kühlschlange mit Quecksilber umgeben. Das Quecksilberthermometer ist in dem Glasschliff *H* mit Hilfe von Asbest und Wasserglas gasdicht eingekittet; auch sorgt

[1] Beckmann und Geib, *Z. anorg. Chem.* 51 (1906), 100.

man dafür, dafs die Verbindungsröhren eng aneinander geschoben und mit dickem Gummischlauch verbunden werden, der besonders an den Enden mit Wasserglas zu dichten ist.

Hat sich eine genügende Menge Phosgen kondensiert, so wird der Apparat aus dem Becherglas mit Kältemischung in eine Mischung von Wasser mit Eis gebracht. Der elektrische Platin-Heizdraht besafs einen Widerstand von 1.3 Ohm, zur Heizung wurde die Stromstärke konstant auf 4.2 Amp. gehalten. Zur Regulierung des Siedens bringt man in den Apparat trockene Granaten, bis das Thermometer bis auf wenige 1000stel Grad konstant bleibt; 4 bis 5 cm Schichthöhe genügten dazu stets. Das Thermometer reichte bis nahe an die Granatschicht heran.

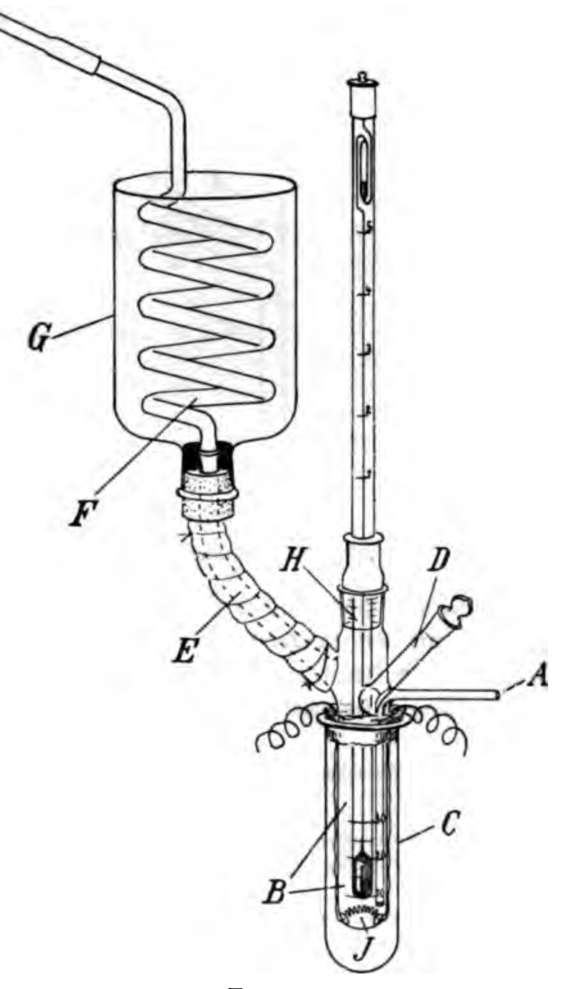


Fig. 1.
Apparat für Siedeversuche mit flüssigem Phosgen.

Bei richtigem Sieden bleibt das Thermometer bei mäfsiger Änderung der Stromstärke konstant. Sorgt man für rechtzeitige Erneuerung der Kältemischung um den Kühler, so nimmt das Volumen des Phosgens während des Versuches nicht merklich ab. Zur Bestimmung desselben wird das Niveau abgelesen und durch späteres Ausmessen vermittels Bürette festgestellt.

Beim Einführen von Substanzen durch den Tubus (*D* Fig. 1 bzw. *B* Fig. 2) ist dafür zu sorgen, daſs dieselben direkt in den abgekühlten Teil des Apparates gelangen, damit kondensierte Flüssigkeit zur Wegspülung letzter Reste vorhanden ist. Bei Flüssigkeiten

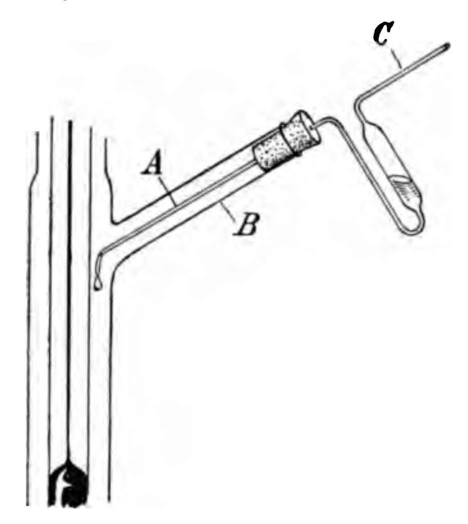


Fig. 2. Eintragen flüssiger Substanzen in das Phosgen.

geschieht dies zweckmäſsig vermittelst einer Pipette *A*, *C* nach Fig. 2. Wird *C* mit dem Finger verschlossen, und die Luft über der Flüssigkeit mit der Hand angewärmt, findet langsames tropfenweises Ausflieſsen direkt in das Lösungsmittel statt.

Ermittelung der molekularen Erniedrigung.

Perchloräthan. $C_2Cl_6 = 237$.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Konst.
25	0.2594	1.04	0.131	29.9
25	0.5434	2.17	0.279	30.4
25	0.7880	3.15	0.401	30.1
25	1.0674	4.26	0.541	30.0
25	1.3878	5.55	0.707	30.2
			Mittel:	30.1

Naphtalin. $C_{10}H_8 = 128$.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Konst.
26.5	0.1570	0.66	0.160	31.0
26.5	0.3582	1.35	0.307	29.1
26.5	0.5636	2.13	0.493	29.7
26.5	0.7288	2.74	0.635	29.6
			Mittel:	29.9

Diphenyl. $C_6H_5-C_6H_5 = 154$.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Konst.
28.5	0.2296	0.80	0.147	28.1
28.5	0.3980	1.39	0.255	28.1
28.5	0.5862	2.05	0.375	28.1
			Mittel:	28.1
	Dibenzyl.	$C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5 = 182$.		
29	0.2220	0.78	0.125	29.7
29	0.4220	1.52	0.219	27.4
29	0.5987	2.06	0.307	27.1
29	0.9587	3.30	0.497	27.4
			Mittel:	27.9
	Paradibrombenzol.	$C_6H_4Br_2 = 235$.		
29	0.3994	1.37	0.180	30.7
29	0.8808	3.03	0.403	31.2
29	1.3882	4.78	0.630	30.9
29	1.9719	6.79	0.875	30.2
			Mittel:	30.8
	Paradichlorbenzol.	$C_6H_4Cl_2 = 147$.		
29.3	0.3152	1.07	0.196	26.8
29.3	0.6346	2.16	0.403	27.3
29.3	0.9816	3.34	0.626	27.5
29.3	1.3510	4.61	0.858	27.4
			Mittel:	27.2

Gefundene Konstante aus den Siedeversuchen $K = 29$.

Bestimmung von Molekulargewichten.

Jod.

Von Phosgen wird Jod nur in relativ kleiner Menge mit violetter Farbe gelöst.

Jod. $J_2 = 254$.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
28.7	0.1132	0.39	0.044	260
27.5	0.1321	0.48	0.050	279
29.0	0.1520	0.52	0.057	267
30.5	0.1084	0.35	0.040	258
30.5	0.2329	0.76	0.087	255
			Mittel:	264
			Für J_2 berechnet:	254

Jodtrichlorid.

Das flüchtige und hygroskopische Präparat wurde im Chlorstrom sublimiert und in zugeschmolzenen Röhrchen aufbewahrt.

Jodtrichlorid. JCl_3 = 233.4.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
23.0	0.1170	0.50	0.072	205
25.5	0.1110	0.43	0.053	238
27.0	0.1832	0.67	0.090	219
25.3	0.204	0.80	0.102	229
			Mittel:	223
			Für JCl_3 berechnet:	233.4

Das hier gefundene normale Molekulargewicht hat um so mehr Interesse, als die Zersetzlichkeit der Substanz eine Dampfdichtebestimmung vereitelt hat und auch Bestimmungen des Molekulargewichtes in Eisessig, welche Stortenbeker[1] ausführte, anomale Werte von 130—170 lieferten.

Arsentrichlorid.

Das Präparat war trocken und ging bei 129.5—130° über.

Arsentrichlorid. $AsCl_3$ = 181.4.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
24	0.8150	3.39	0.520	189
24	0.519	6.33	0.955	191
24	1.816	7.75	1.135	193
24	2.285	9.50	1.420	194
24	2.677	11.10	1.670	194
			Mittel:	192
			Für $AsCl_3$ berechnet:	181.4

Antimontrichlorid.

Siedepunkt des Präparates 222—223° (unter Ausschlufs von Luftfeuchtigkeit fraktioniert).

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 10 (1892), 183.

Antimontrichlorid. $SbCl_3$ = 226.4.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
25	0.1521	0.60	0.073	242
25	0.3262	1.30	0.152	249
25	0.4744	1.89	0.221	249
25	0.6244	2.49	0.285	254
25	0.7618	3.04	0.347	255
			Mittel:	250
			Für $SbCl_3$ berechnet:	226.4

Antimonpentachlorid. ($SbCl_5$ = 297.3.)

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
28.5	0.180	0.60	0.058	316
28.5	0.336	1.17	0.103	332
28.5	0.540	1.89	0.175	314
28.5	0.793	2.78	0.257	314
28.5	0.973	3.41	0.315	314
			Mittel:	318
			Für $SbCl_5$ berechnet:	297.3

Nach den vorstehenden Versuchen bestehen die Formeln $AsCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$ zu Recht.

Schwefelchlorür. (S_2Cl_2 = 134.9.)

Verwendet wurde der bei 138° konstant übergehende Anteil des Kahlbaumschen Präparates. Die Färbung war hellgelb.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
25.7	0.1677	0.65	0.135	140
25.7	0.3932	1.53	0.338	131
25.7	0.5958	2.31	0.498	135
25.7	0.7635	2.97	0.633	136
			Mittel:	135
			Für S_2Cl_2 berechnet:	134.9

Schwefeldichlorid.

Das von Kahlbaum herrührende Präparat war nach gütiger Mitteilung von Herrn Dr. Bannow hergestellt durch Einleiten von trockenem Chlor in Schwefelchlorür unter Abkühlung auf − 13°,

bis das Gewicht des aufgenommenen Chlors der Formel SCl_2 entsprechend gefunden wurde. Eine weitere Reinigung hatte nicht stattgefunden. Durch Einschmelzen war das Präparat vor Berührung mit Luft geschützt worden und zeigte dunkelrotbraune Färbung, aber keinerlei Abscheidung.

Die Nachprüfung des Chlorgehaltes durch Analysen nach Carius ergab:

	31.32 % Schwefel,	67.87 % Chlor,
statt berechnet	31.07 % „	68.93 % „

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
28.5	0.1382	0.45	0.100	141
28.5	0.3952	1.39	0.265	152
27.5	0.0840	0.30	0.062	143
27.5	0.2900	1.05	0.205	149
27.5	0.4542	1.65	0.320	150
27.5	0.5844	2.12	0.420	147
			Mittel:	147
			Für SCl_2 berechnet:	103

Während also das Schwefelchlorür das der Formel S_2Cl_2 entsprechende Molekulargewicht ergab, gibt das Schwefeldichlorid um die Hälfte höhere Werte als die Formel SCl_2 erwarten läfst.

Besonders um diese Abweichungen näher zu charakterisieren, sind die beiden weiter unten folgenden, ebenfalls niedrig siedenden Lösungsmittel: Äthylchlorid (Sp. + 12.5) und Schwefeldioxyd (Sp. — 10) zu den Versuchen herangezogen worden.

Prüfung der dissoziierenden Kraft des Phosgens.

In Lösungsmitteln mit geringer dissoziierender Kraft, wie Benzol usw., neigen organische Säuren, wie z. B. **Essigsäure** und Benzoesäure zur Bildung von Doppelmolekeln, **während** die zugehörigen, keine Hydroxylgruppen enthaltenden Anhydride normales Molekulargewicht besitzen.

Essigsäure. $CH_3.COOH = 60$.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
27	0.1384	0.46	0.120	124
27	0.3092	1.14	0.260	128
23	0.1430	0.62	0.151	119
23	0.3320	1.44	0.340	123
			Mittel:	124
			Für $(CH_3.COOH)_2$ berechnet:	120

Essigsäureanhydrid. $\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}>O = 102$.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
25 5	0.1594	0.62	0.166	109
25.5	0.2136	0.83	0.233	104
25.5	0.3930	1.53	0.399	112
26	0.1230	0.43	0.131	105
26	0.2420	0.93	0.254	106
			Mittel:	107
		Für $\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}>O$	berechnet:	102
	Benzoesäure.	$C_6H_5.COOH = 122$.		
33	0.1970	0.59	0.070	247
33	0.2636	0.79	0.095	244
33	0.3921	1.18	0.135	255
33	0.5323	1.61	0.175	267
		Für $(C_6H_5COOH)_2$	berechnet:	244
	Benzoesäureanhydrid.	$\begin{matrix}C_6H_5.CO\\C_6H_5.CO\end{matrix}>O = 226$.		
35	0.1496	0.42	0.057	217
35	0.2942	0.84	0.117	208
27	0.2550	0.94	0.128	214
27	0.4341	1.60	0.208	224
27	0.5737	2.12	0.265	232
			Mittel:	219
		Für $\begin{matrix}C_6H_5.CO\\C_6H_5.CO\end{matrix}>O$	berechnet:	226

Da nach den mitgeteilten Bestimmungen die organischen Säuren: Essigsäure und Benzoesäure, im Gegensatz zu ihren Anhydriden Doppelmolekel bilden, gehört das Phosgen ($COCl_2$) zu den schwach dissoziierenden Stoffen. Dies verdient um so mehr Beobachtung, als Aceton $CO(CH_3)_2$, welches ebenfalls eine CO-Gruppe, aber an Stelle der Chloratome Methylgruppen enthält, die Säuren in Einzelmoleküle spaltet.

II. Lösungmittel Äthylchlorid. (Sp. + 12.5°.)

Ermittelung der molekularen Erhöhung.

Da bei diesem Präparat die latente Verdampfungswärme bekannt ist und für das Gramm 89.3 cal beträgt,[1] läfst sich nach der

[1] Regnault, *Ann. Chim.* [4] **24** (1871), 375.

Formel $\frac{0.0198 \cdot T^2}{w}$ die molekulare Erniedrigung $K = 18.1^0$ berechnen.

Aus der TROUTONschen Regel ergibt sich $K = 17.7^0$.

Die direkte Bestimmung durch Siedeversuche geschah in derselben Weise wie bei Phosgen.

Naphtalin. $C_{10}H_8 = 128$.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Konstante
18.4	0.2880	1.50	0.230	18.8
18.4	0.5502	2.99	0.430	18.4
18	0.2540	1.40	0.219	19.9
18	0.4836	2.69	0.407	19.4
18	0.8190	4.55	0.681	19.2
			Mittel:	19.1
Diphenyl. $C_6H_5-C_6H_5 = 154$.				
18.2	0.2390	1.31	0.175	20.5
18.2	0.4608	2.53	0.337	20.5
18.2	0.6830	3.75	0.497	20.4
			Mittel:	20.5
Paradichlorbenzol. $C_6H_4.Cl_2 = 147$.				
18.6	0.2916	1.56	0.198	18.6
18.6	0.5148	2.75	0.352	18.7
18.6	0.7238	3.89	0.500	18.9
			Mittel:	18.7
Paradibrombenzol. $C_6H_4Br_2 = 236$.				
18.6	0.3113	1.67	0.141	19.9
18.6	0.6099	3.22	0.273	19.6
18.6	0.8685	4.64	0.393	19.9
			Mittel:	19.8

Gefundener Mittelwert aus den Siedeversuchen $K = 19.5^0$.

Bestimmung von Molekulargewichten.

Jod. $J_2 = 254$.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
18.5	0.1842	0.99	0.074	262
18.5	0.3646	1.99	0.150	256
18.5	0.5370	3.96	0.235	241
			Mittel:	253
			Für J_2 berechnet:	253.7

Schwefelchlorür. S_2Cl_2 = 134.9.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
16.6	0.3298	1.98	0.299	130
16.6	0.5398	3.25	0.487	130
16.6	0.8364	5.03	0.732	134
16.6	1.0487	6.31	0.923	133
			Mittel:	132
			Für S_2Cl_2 berechnet:	134.9

Schwefeldichlorid. SCl_2 = 103.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
19	0.1290	0.67	0.098	135
19	0.3126	1.64	0.251	128
21	0.1922	0.91	0.139	128
21	0.3970	1.90	0.287	128
			Mittel:	130
			Für SCl_2 berechnet:	103

Den untersuchten Substanzen gegenüber verhält sich also Äthylchlorid analog wie Phosgen. Das war auch zu erwarten, da beide fast bei derselben Temperatur sieden und Äthylchlorid als halogensubstituiertes Äthan zu den schwach dissoziierenden Stoffen gehört.

III. Lösungsmittel Schwefeldioxyd. (Sp. — 10°.)

Die Abweichungen, welche die Molekularwerte des Schwefeldichlorids gegenüber der Formel SCl_2 aufwiesen, konnten sowohl auf der Flüchtigkeit des Dichlorids als auch auf der Tendenz zur Bildung von Doppelmolekeln beruhen. Deshalb erschien es zweckmäfsig, auch flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel heranzuziehen, weil es einen tiefer gelegenen Siedepunkt besitzt und nach den Untersuchungen von Walden und Centnerszwer[1] Assoziationen begünstigt.

Versuchsanordnung.

Während Walden zu seinen Siedeversuchen das Dampfstromverfahren nach Landsberger-Walker-Lumsden verwendete, wurde für die nachstehenden Bestimmungen wieder die aus Fig. 1 ersichtliche Versuchsanordnung benutzt; nur der niedrigere Siedepunkt führte zu kleinen Abänderungen.

Zur Kühlung wurde das Gefrierrohr mit Luftmantel in eine

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1902), 513.

gesättigte Chlorkaliumlösung gebracht und diese wieder mit Kältemischung aus Eis und Kochsalz gekühlt. Durch Ausscheidung des Kryohydrats aus der Chlorkaliumlösung liefs sich die Aufsentemperatur für das Siedegefäfs stundenlang konstant auf —11° halten. Für den Rückflufs wurde, wie schon früher bei den Versuchen in flüssigem Chlor,[1] ein mit dem Siedegefäfs verschmolzener Kugelkühler verwendet, welcher von einem WEINHOLDschen Mantel umgeben war. In denselben gebrachte feste Kohlensäure sicherte eine vollständige Kondensation des Schwefeldioxyds. Das verwendete Schwefeldioxyd wurde aus Natriumbisulfit und konzentrierter Schwefelsäure entwickelt und nach dem Trocknen mit Schwefelsäure in dem Gefrierrohr kondensiert.

Ermittelung der molekularen Erhöhung.

WALDEN und CENTNERSZWER[2] haben als molekulare Siedepunktserhöhung im Mittel $K = 15$ angenommen. Die folgenden Siedeversuche mit Paradichlorbenzol führten in annähernder Übereinstimmung damit zum abgerundeten Mittelwert 14.5.

Paradichlorbenzol. $C_6H_4Cl_2$ = 147.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Konstante
30	0.5348	1.78	0.180	14.8
30	1.1704	3.90	0.383	14.4
30	1.7014	5.67	0.550	14.2
30	2.2036	7.34	0.709	14.2
			Mittel:	14.4

Prüfung der dissoziierenden Kraft von SO_2.

Essigsäure. $CH_3.COOH$ = 60.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
24.5	0.1224	0.49	0.095	76.2
24.5	0.2934	1.15	0.218	81.5
24.5	0.4212	1.72	0.300	88.1
24.5	0.5736	2.34	0.400	84.9
27.5	0.2048	0.74	0.116	93.1
27.5	0.4661	1.69	0.258	95.2
27.5	0.6927	2.55	0.388	94.1
			Mittel:	87.7
			Für $CH_3.COOH$ berechnet:	60.0

[1] *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 100.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **39** (1902), 513.

Essigsäureanhydrid. $\frac{CH_3.CO}{CH_3.CO}>O = 102$.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
29	0.2410	0.83	0.125	96.4
29	0.4699	1.61	0.251	93.6
29	0.6946	2.99	0.371	93.6
29	0.9722	3.35	0.513	94.8
			Mittel:	94.6
		Für $\frac{CH_3.CO}{CH_3.CO}>O$	berechnet:	102.0
	Benzoesäure.	$C_6H_5.COOH = 122$.		
28	0.4130	1.47	0.100	214
28	0.6708	2.75	0.160	217
28	1.6868	5.02	0.400	218
28	2.1989	7.85	0.480	237
			Mittel:	222
		Für $(C_6H_5.COOH)_2$	berechnet:	244
	Benzoesäureanhydrid.	$\frac{C_6H_5.CO}{C_6H_5.CO}>O = 226$.		
29	0.2344	0.80	0.047	249
29	0.4968	1.71	0.112	222
29	0.7582	2.61	0.181	209
29	1.0446	3.94	0.253	206
29	0.2930	1.01	0.064	229
29	0.5792	2.13	0.128	226
			Mittel:	225
		Für $\frac{C_6H_5.CO}{C_6H_5.CO}>O$	berechnet:	226

Wie bei Phosgen und Äthylchlorid haben auch hier wieder die Anhydride das normale, die Säuren ein höheres Molekulargewicht ergeben (Essigsäure $1^1/_2$ fach, Benzoesäure 2 fach normal). Die bisweilen auffallende Neigung zur Assoziation ergab sich aus der Bestätigung einer Bestimmung von Walden, nach welcher Jodkalium Doppelmoleküle bildet.

Jodkalium. KJ = 166.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gew.
24.5	0.4534	1.85	0.114	235
24.5	1.5390	6.28	0.312	292
24.5	2.6482	10.80	0.494	317
24.5	3.5742	14.58	0.692	306
			Mittel:	287.5
		Für $(KJ)_2$	berechnet:	332

Bestimmung von Molekulargewichten.

In Schwefeldioxyd sind zunächst nur die Schwefelchloride untersucht worden.

Schwefelchlorür. $S_2Cl_2 = 134.9$.

Lösungsmittel g	Substanz g	Subst. auf 100 g Lösungsmittel g	Erhöhung	Gef. Mol.-Gw.
24.5	0.4882	1.99	0.207	140
24.5	0.7502	3.06	0.308	144
24.5	0.9004	3.67	0.365	146
24.5	1.3566	5.53	0.570	141
			Mittel:	143
			Für S_2Cl_2 berechnet:	134.9
Schwefeldichlorid. $SCl_2 = 103$.				
33.5	0.2090	0.52	0.040	226
33.5	0.5998	1.79	0.113	230
33.5	0.9724	2.90	0.180	234
33.5	1.2852	3.83	0.250	222
33.5	1.6158	4.82	0.323	216
			Mittel:	226
			Für S_2Cl_4 berechnet:	206

Vorstehende Tabellen ergeben, dafs Schwefelchlorür ebenso wie in Phosgen und Äthylchlorid auch in Schwefeldichlorid das normale Molekül S_2Cl_2 besitzt, dafs aber Schwefeldioxyd keineswegs bei der niedrigeren Siedetemperatur von SO_2 kleinere Moleküle ergibt, als in den beiden anderen Lösungsmitteln, sondern Werte, die über das Doppelmolekül $(SCl_2)_2$ hinausgehen.

Mag immerhin an den hohen Werten eine Mitverflüchtigung des Dichlorids mit den Dämpfen des Lösungsmittels seinen Anteil haben, so scheint sich hier doch eine Neigung zur Bildung von Doppelmolekülen zu verraten.

Zusammenstellung der neu ermittelten Siedepunktskonstanten.

Substanz	Formel	Siedepunkt	Konstante aus Siedeversuchen	Daraus berechnet: latente g. Verdampfungswärme
Phosgen	$COCl_2$	8.2	29	54
Äthylchlorid	C_2H_5Cl	12.5	19.5	82.8[1]

[1] Statt 89.3 cal, Regnault siehe oben.

Zusammenfassung.

Im Phosgen sind die folgenden Formeln bestätigt worden:

Antimontrichlorid	=	$SbCl_3$,
Antimonpentachlorid	=	$SbCl_5$,
Arsentrichlorid	=	$AsCl_3$,
Jodtrichlorid	=	JCl_3,

Phosgen und Äthylchlorid lösten Jod als J_2.

Die geringe dissoziierende Kraft des Phosgens, Äthylchlorids und Schwefeldioxyds ergibt sich daraus, dafs Essigsäure und Benzoesäure assoziierte Moleküle bilden, während die Anhydride einfache Moleküle geben.

Schwefelchlorür entspricht in Phosgen, Äthylchlorid und Schwefeldioxyd der Formel S_2Cl_2.

Schwefeldichlorid gibt darin höhere Werte als der Formel SCl_2 entspricht, und zwar bei:

Phosgen	=	1.43	SCl_2.
Äthylchlorid	=	1.26	
Schwefeldioxyd	=	2.19	

Anmerkung: Die Formulierung des Schwefeldichlorids wird erst nach Mitteilung weiteren Versuchsmaterials in einer späteren Abhandlung eingehend diskutiert werden. Dabei sollen auch die schönen Untersuchungen von Otto Ruff und A. H. W. Aten gebührende Würdigung finden.

Leipzig, Laboratorium für angewandte Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1907.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

LII.

Über die Legierungen des Eisens mit Molybdän.

Von

LAUTSCH und G. TAMMANN.

Mit 2 Figuren im Text und 3 Tafeln.

Über die Legierungen von Molybdän und Eisen liegen Angaben von GUILLET[1] und VIGOUROUX[2] vor. GUILLET hat die Legierungen bis zu 15 % Molybdän mit wachsendem Kohlenstoffgehalt untersucht. VIGOUROUX hat eine Reihe von Legierungen mit einem Molybdängehalt bis zu 80 % Mo dargestellt, dieselben mit Salzsäure behandelt und die Rückstände analysiert. Die Zusammensetzung dieser Rückstände, welche sich ihrer Krystallform nach unterscheiden lassen sollen, fand er den Formeln Fe_2Mo, Fe_3Mo_2, FeMo und $FeMo_2$ entsprechend.

In folgendem ist versucht, das Verhalten von Fe zu Mo genauer zu untersuchen. Eisen und Molydän wurden in verschiedenen Mengenverhältnissen in probierglasförmigen Röhren aus Magnesia zusammengeschmolzen. Bei jeder Schmelzung wurde die Temperatur auf 1800—1850° gesteigert, dann die Stärke des Heizstromes verringert und das mit einem Porzellanrohr geschützte Thermoelement in das Rohr geführt. Bei 1600° wurde das Thermoelement in die Schmelze getaucht, zentral in derselben befestigt, und die Temperatur während der weiteren Abkühlung von 5 zu 5 Sekunden abgelesen. Das Erhitzen der Schmelzen auf 1850° während 20—30 Minuten war zur Erzielung homogener Schmelzen, zur vollständigen Auflösung des Molybdäns, welches erst über 2100° schmilzt, notwendig. Doch konnten auf diese Weise die Legierungen mit 70 % und mehr Molybdän, auch wenn sie eine

[1] M. L. GUILLET, Les ariers spécian, p. 53.

[2] *Centralblatt* 1 (1906), 1528. 1647.

Stunde unter Umrühren bis auf 1900° erhitzt wurden, nicht mehr homogen erhalten werden. Auf den Schliffflächen dieser Legierungen waren immer sehr deutlich die Konturen von Molybdänstücken, die sich nicht gelöst hatten, zu erkennen. Das Zusammenschmelzen von Fe und Mo wurde im Wasserstoffstrom vorgenommen, der beim Einführen des Thermoelementes durch einen Stickstoffstrom ersetzt wurde. Die Schmelzen wirkten sehr wenig auf das Porzellanschutzrohr des Thermoelementes und noch weniger auf die Magnesiaröhren ein. Die Konzentrationsänderungen durch Abbrand während der Schmelzung waren ganz zu vernachlässigen. Das Gewicht vor und nach dem Schmelzen differierte nie um mehr als 0.5 %.

Als Ausgangsmaterialien wurden Eisen, das wir Herrn Direktor EHRENSBERGER von der Firma Friedrich Krupp A.-G. verdanken und Molybdän, das nach der Methode von H. GOLDSCHMIDT dargestellt war, verwandt.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialen war folgende:

Eisen		Molybdän		
C	0.07 %	Mo	95.9 %,	96.4 %
Si	0.09	Fe	3.4	3.7
Mn	0.08	Al	0.4	0.4
P	0.01			
S	0.015			
Cu	0.023			

Die Temperaturen des Beginns der Krystallisation, sowie die Temperaturen der Intervalle und Haltepunkte sind in folgender Tabelle zusammengestellt, und zwar sind diese Angaben die Mittelwerte zweier Bestimmungen, welche sich um selten mehr als 5° von einander unterscheiden. Alle Temperaturen sind auf dem Schmelzpunkt des Eisens, der entsprechend dem Nickelschmelzpunkte 1450° zu 1525° anzunehmen ist, bezogen. Die reduzierte Zeitdauer der eutektischen Haltepunkte ist das Produkt aus der Zeitdauer Δz und der Abkühlungsgeschwindigkeit $\frac{dt}{dz}$ nach Beendigung der Krystallisation. Zuweilen traten auch Unterkühlungen auf, doch betrugen dieselben nicht mehr als 10°. Der Eintritt einer Unterkühlung vor Beginn der Ausscheidung einer neuen Krystallart ist bei der betreffenden Beobachtung durch eine Asteristik kenntlich gemacht. Die Abkühlung wurde besonders bei den Mo-armen Legierungen bis 700° verfolgt. Doch konnte schon auf der Abkühlungskurve der Legierung

mit 1 % Mo kein Haltepunkt unter 1200° gefunden werden. Dasselbe gilt für alle Abkühlungskurven, welche soweit verfolgt wurden. Die den Umwandlungen des Fe entsprechenden Haltepunkte verschwinden schon bei einem Zusatz von weniger als 1 % Mo.

Tabelle.

Gehalt in Gewichts-% Mo	Temperaturen des Beginns der Krystallisation	Temp. des Wendepunktes	Temperaturen der Intervalle und Haltepunkte	Zeitdauer der eutektischen Krystallisat.
0	1525	1468		
1	1484	1388		
2.5	1514	1398		
5	1497*	1378		
10	1485			
12.5	1467*		1238	6
14	1460		1225—1210	14
15	1456*		1216—1200	15
17.5	1445	Intervalle	1252—1230	11
20	1444*		1261—1250	18
25	1423		1265—1240	20
30	1407		1298	30
35	1383		1297	37
37.5	1393		1316	55
40	1385		1303	50
42.5	1354	Haltepunkte	1324	60
44	1392		1324*	60
46.16	1413		1303	55
53	1458		1288	36
60	1487		1324	30

Die beobachteten Temperaturen des Beginns der Krystallisation und die Intervalle oder Haltepunkte, mit denen die Krystallisation abschliefst, sind im Diagramm Fig. 1 eingetragen. Es fallen sofort 2 Abnormitäten, welche bei 2 Stoffsystemen nicht auftreten dürfen, in die Augen.

1. Schliefst die Krystallisation der Fe Mo-Schmelzen zwischen 10 und 30 % Mo mit kurzen Intervallen ab, dazu kommt, dafs die Anfangstemperatur dieser Intervalle mit wachsendem Mo-Gehalt steigt, bis bei 30 % Mo die Temperatur der nun folgenden Haltepunkte erreicht ist.

2. Die bei 1310° liegenden Haltepunkte, welche von 30—60 % Mo gefunden wurden, liegen um etwa 45° tiefer als der Schnittpunkt *b*, der beiden Kurven des Beginns der Krystallisation.

Auch das darf in einem normalen Zweistoffsystem nicht vorkommen.

Um diese Abweichungen der Krystallisation der Fe Mo-Schmelzen von dem normalen Verhalten binärer Systeme zu verstehen, reicht folgende Grundhypothese hin. Entsprechend dem Auftreten einer Reihe von Merkmalen ternärer Systeme ist anzunehmen, daſs sich

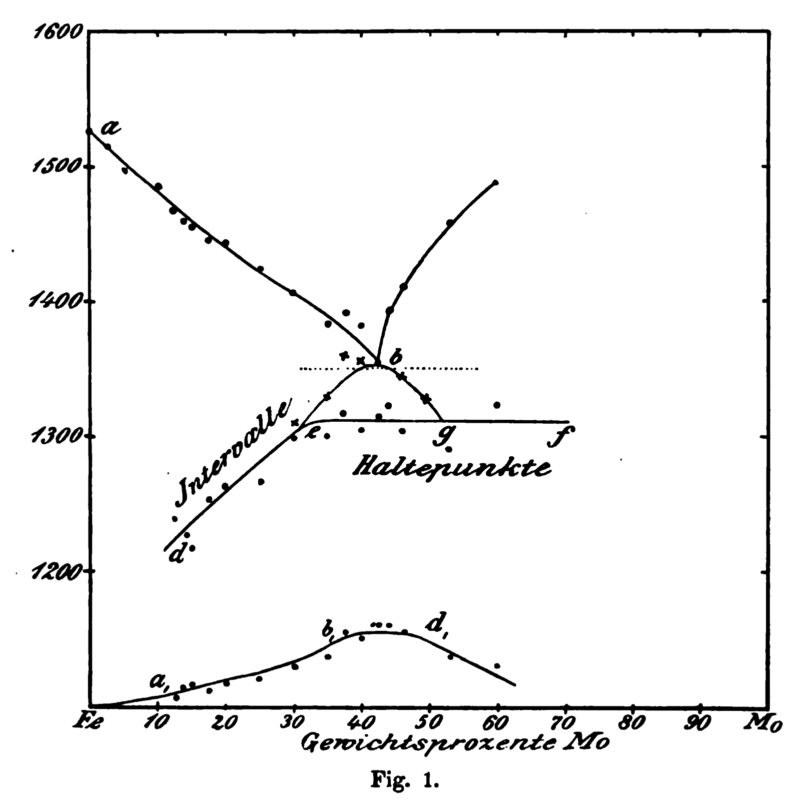


Fig. 1.

aus Fe und Mo eine Verbindung X bildet, und zwar muſs die Geschwindigkeit der Bildung und des Zerfalles dieser Verbindung während der Krystallisation im Vergleich zur Geschwindigkeit der Konzentrationsänderungen durch die Krystallisation in den Schmelzen eine geringe sein. Dadurch ändert sich während der Krystallisation die Zusammensetzung der Schmelzen in der Art, als ob man einem krystallisierenden Zweistoffsystem beständig geringe Mengen eines dritten Stoffes hinzufügt. Wir müssen also zwischen der Gesamtzusammensetzung, bezogen auf die Menge der beiden Stoffe Fe und Mo, und der inneren Zusammensetzung, welche durch die Konzen-

trationen von drei Stoffen Fe, Mo und X bestimmt ist, unterscheiden.

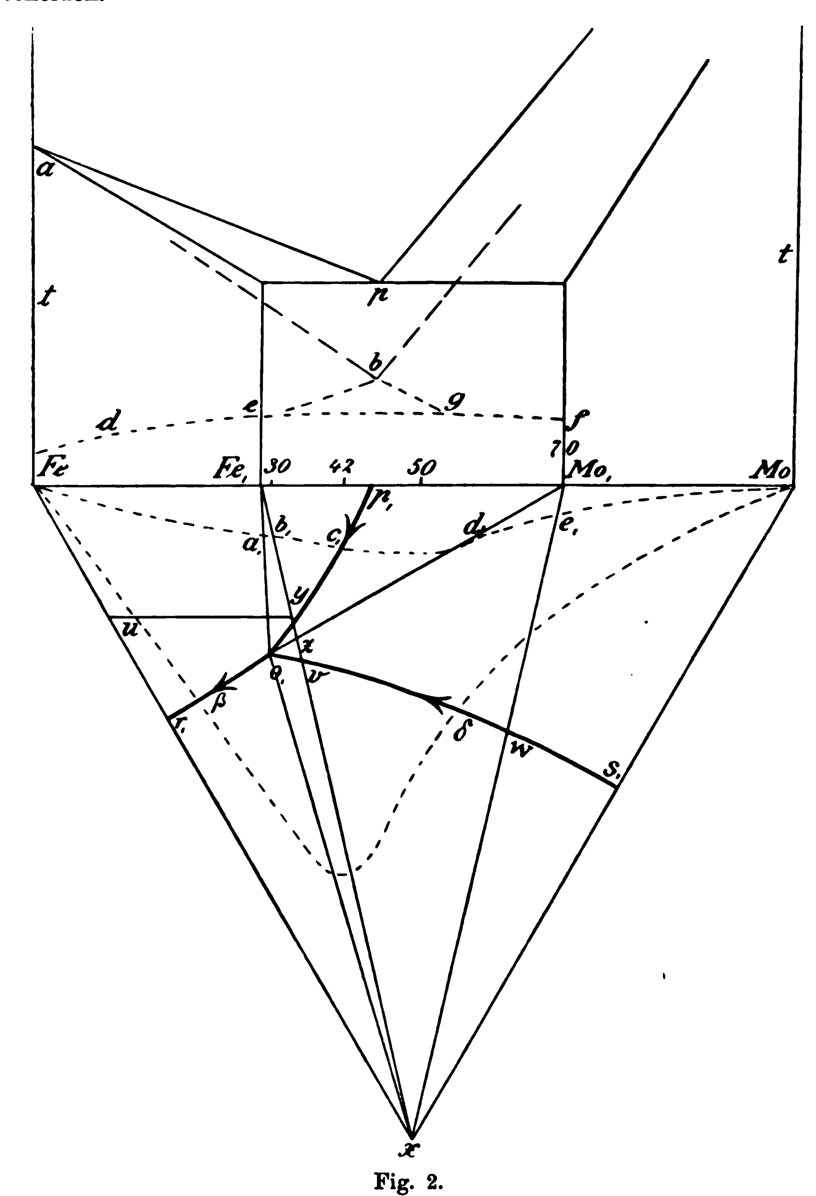


Fig. 2.

Die Gesamtzusammensetzung der Schmelzen, d. h. ihr Fe- und Mo-Gehalt ohne Rücksicht auf die Verteilung derselben in den Schmelzen zwischen der Verbindung X und den freien Metallen, ist

in Gewichtsprozenten auf den Horizontalen FeMo Fig. 1 und Fig. 2 aufgetragen. Die innere Zusammensetzung der Schmelzen mit Berücksichtigung der freien und gebundenen Mengen von Fe und Mo wird durch einen Punkt der Ebene des gleichseitigen Dreiecks FeMo X Fig. 2 angegeben.

Die Punkte der Kurve Fe $a_1\,b_1\,c_1\,d_1\,e_1$ Mo werden also die innere Zusammensetzung einer Reihe gleich behandelter Fe Mo-Schmelzen, nämlich ihren Gehalt an Fe, X und Mo angeben. Bei geeigneter Wahl der Konzentrationseinheiten der 3 Komponenten Fe, X und Mo wird nach ROOZEBOOM und ATEN,[1] die zu einer bestimmten inneren Zusammensetzung gehörige Gesamtzusammensetzung durch die senkrechte Projektion des Punktes der inneren Zusammensetzung auf die Achse FeMo der Gesamtzusammensetzung gefunden.

Den Einfluſs der sich relativ langsam bildenden und bei der Krystallisation von Fe resp. Mo sich teilweise zersetzenden Verbindung auf die Krystallisation der Schmelzen könnte man übersehen, wenn man wüſste, welche Stücke der Kurve der inneren Zusammensetzung in bestimmte Zustandsfelder des ternären Systems fallen. Um diese Zustandsfelder zu bestimmen, müssen weitere Annahmen, zu welchen das Studium der Fe Mo-Legierungen führt, gemacht werden. Der Übersichtlichkeit wegen führen wir zuerst diese Annahmen mit ihrer Begründung ein, und prüfen dann, ob jene Annahmen die Beobachtungen über die Krystallisation und die Struktur der Legierungen wiedergeben können.

Die Tatsache, daſs man in den auf 1800 bis 1850° während 20—30 Minuten erhitzten Schmelzen nur zwischen 30—70°/$_0$ Mo einen Haltepunkt bei 1310° findet, ist dahin zu deuten, daſs die beiden Metalle Mo und Fe, wenn man sie bei 1800° sehr schnell mischen könnte, so daſs ihre Verbindung X nicht Zeit fände, sich zu bilden, zwei Reihen von Mischkrystallen mit einer Mischungslücke von Fe_1 bis Mo_1 (Fig. 2) bilden würden.

Ferner nehmen wir an, daſs die Verbindung X und Fe miteinander keine Mischkrystalle bilden. Diese Annahme gründet sich auf die Tatsache, daſs auch in den Fe-reichen Legierungen mit 1, 2.5 und 5°/$_0$ Mo geringe Mengen eines harten, gegen Säuren resistenten, Strukturelementes vorhanden sind. Dieselbe Annahme ist vielleicht auch für Mo und X zutreffend, doch braucht man hierüber keine bindende Annahme zu machen, da die Mo-reicheren

[1] B. ROOZEBOOM und ATEN, *Zeitschr. phys. Chem.* **53** (1905), 449.

Legierungen technischer Schwierigkeiten wegen, wie erwähnt, nicht untersucht wurden. Der Einfachheit wegen sei schliefslich noch angenommen, dafs die Zusammensetzung der beiden Endglieder Fe_1 und Mo_1, der Fe- und Mo-reichen Mischkrystallreihen, mit der Temperatur und der Menge der Verbindung X sich nicht ändern. Diese Annahmen führen zu einem Diagramm der ternären Schmelzen, welches vor kurzem von R. Sahmen und A. v. Vegesack[1] genau beschrieben worden ist.

Entsprechend unseren Annahmen ist in Fig. 2 über der Dreieckseite Fe Mo das Zustandsdiagramm Mo Fe-Mischungen bei Abwesenheit der Verbindung X angedeutet. Die wirklich gefundenen Temperaturen der Knicke, Haltepunkte und Intervalle sind in dieses Diagramm aus Fig. 1 herübergenommen und durch punktierte Linien angedeutet, die einander entsprechenden Punkte in Figg. 1 und 2 sind mit gleichen Buchstaben bezeichnet. Nur in einem Punkte unterscheidet sich der hier vorliegende Fall, von dem von R. Sahmen und v. Vegesack behandelten Falle, doch sind die Elemente dieses Falles auch schon von ihnen diskutiert worden.

Von den 3 räumlichen Kurven, deren Projektionen auf die Fläche des gleichseitigen Dreiecks die Kurven $o_1 p_1$, $r_1 o_1$ und $o_1 s_1$ sind, fallen zum ternären eutektischem Punkt o_1 die beiden Kurven $o_1 p_1$ und $o_1 s_1$, was durch Pfeile an diesen Kurven angedeutet ist. Die dritte räumliche Kurve, deren Projektion die Kurve $o_1 r_1$ ist, fällt aber vom ternären eutektischen Punkte o_1 zu dem binären eutektischen Punkte r_1. Die Annahme dieses besonderen Verlaufes der Raumkurve über $o_1 r_1$ ist notwendig, um die Tatsache, dafs die Anfangstemperatur der Intervalle von d bis e, Fig. 1, mit steigendem Mo-Gehalt sich zu höheren Temperaturen verschiebt, zu deuten.

Aus diesem Verlaufe der Raumkurve über $o_1 r_1$ folgt aber weiter, dafs alle Schmelzen des Feldes $u y X$ Fe-reicher als der mit ihnen im Gleichgewicht stehende Mischkrystall sein müssen. Denn die Schmelze enthält von der die Temperatur des Beginns der Krystallisation erniedrigenden Komponente immer mehr als der mit ihr im Gleichgewicht befindliche Mischkrystall. Da ferner die konstante Zusammensetzung des Endgliedes Fe_1 der Fe-reichen Mischkrystalle durch die Gerade $X Fe_1$ gegeben ist, so mufs die Zusammensetzung der Schmelze o_1, welche mit diesem Mischkrystall im Gleichgewicht ist, links von der Geraden $Fe_1 X$ liegen. Wenn die Krystallisation

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 59 (1907), 277.

entsprechend dem Gleichgewicht während der Abkühlung sich vollzieht, so müfsten die Schmelzen, deren Zusammensetzung auf der Geraden $Fe_1 X$ liegt, zum Schlufs ein Gemenge des Mischkrystalls Fe_1 und der Verbindung X ergeben, und ebenso müfsten alle Schmelzen, deren Zusammensetzung links von der Geraden $Fe_1 X$ liegt, Gemenge von nicht gesättigten Mischkrystallen der Reihe Fe Fe_1 und der Verbindung X geben. Da sich aber im Zustandsfelde $Fe_1\, o_1\, y$ sekundär der Mischkrystall Mo_1 ausscheidet und in den Feldern $y\, o_1\, z$ und $z\, o_1\, v$ derselbe Mischkrystall primär sich bildet, so mufs sich diese Krystallart wieder vollständig aufgelöst haben, wenn die Zusammensetzung der Schmelze im Punkte o_1 angelangt ist, worauf die Ausscheidung von X erfolgt, während sich die Zusammensetzung der Schmelze auf der Kurve $o_1\, r_1$ ändert. Diese Auflösung des Mischkrystalls Mo_1 wird während der Krystallisation in dem ganzen Zustandsfelde $Fe_1\, o_1\, X$ stattfinden. Die Wiederauflösung von Mo_1 braucht aber nicht schnell genug vor sich zu gehen, dann würde, wenn der Rest der Schmelzen des Feldes $Fe_1\, o_1\, X$ in den Punkt o_1 gelangt ist, die Krystallisation von X beginnen und infolgedessen die Krystallisation im eutektischen Punkte o_1 abschliefsen.

Die Ebene des Konzentrationsdreiecks FeMoX zerfällt, wenn die Krystallisation entsprechend dem Gleichgewichte sich vollzieht, in 11 Zustandsfelder, die Krystallisation der Schmelzen jedes Zustandsfeldes ist aus dem Diagramm leicht abzulesen.

Die innere Zusammensetzung der FeMo-Schmelzen nach gleichmäfsiger Behandlung einer Reihe von Mischungen der beiden festen Metalle mag, wie erwähnt, durch Punkte der Kurve Fe $a_1\, b_1\, c_1\, d_1\, e_1$ Mo gegeben sein. Wenn diese Kurve für eine Reihe von Legierungen gegeben ist, und die Zustandsfelder ebenfalls bekannt sind, so kann man natürlich für jede Gesamtzusammensetzung den Verlauf der Krystallisation und damit auch die Abkühlungskurven und die Struktur der Legierungen im wesentlichen ableiten. Umgekehrt kann man aber auch auf Grund der Abkühlungskurven und der Struktur der Legierung die Lage der Zustandsfelder und die Lage der Kurve der inneren Zusammensetzung in ihren allgemeinen Zügen angeben.

Da in den auf 1800° erhitzten Schmelzen von 0—60°/$_0$ Mo nach ihrer Krystallisation die Verbindnng X nirgends primär ausausgeschieden ist, so kann die Kurve der inneren Zusammensetzung das Zustandsfeld $r_1\, o_1\, w\, s_1\, X$ nicht schneiden, denn sonst müfste die Verbindung X in den Legierungen als primär gebildetes Element

sich finden. Die Kurve der inneren Zusammensetzung mufs also die Projektion der räumlichen Kurve $p_1 o_1$, auf welcher Fe_1 und Mo_1 gleichzeitig krystallisieren, schneiden. Die Lage des Punktes b_1, Fig. 2, ist dadurch angedeutet, dafs sich bis 30 % Mo auf den Abkühlungskurven Haltepunkte und von 30—10 % Mo Intervalle finden. Dementsprechend mufs der Punkt b_1 auf einer Senkrechten liegen, welche bei 30 % Mo auf der Dreieckseite Fe Mo, Fig. 2, zu errichten ist. Die Temperatur des eutektischen Punktes über o_1 ist zu 1310° bestimmt. Die Kurve $p_1 o_1$ und die Kurve der inneren Zusammensetzung schneiden sich im Punkte c_1, welcher auf einer Senkrechten zur Dreieckseite Fe Mo bei 42 % Mo liegt, denn dieser Schnittpunkt mufs dem Schnittpunkt b, Fig. 1, entsprechen. Die Raumkurve über $c o_1$ fällt also von 1355—1310°.

Ferner mufs die Kurve der inneren Zusammensetzung von 50 % bis mindestens 60 % Mo nahe der Geraden $o_1 Mo_1$ im Zustandsfelde $Fe_1 x Mo_1$ verlaufen, da auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 50 und 60 % Mo ein zweiter Knick nicht zu finden ist. In diesen Schmelzen findet also nach der primären Ausscheidung des Mischkrystalles Mo_1 die tertiäre Krystallisation im Punkte o_1 statt, was nur dann zutreffen kann, wenn die Zusammensetzung der Schmelze auf einer Geraden, welche die Punkte o_1 und Mo_1 verbindet, liegt. Bei den Schmelzen von 30—50 % Mo findet man die Knicke der sekundären Krystallisation auf den Raumkurven über $c_1 o_1$, welche in Fig. 1 mit Kreuzen bezeichnet sind, ganz schwach auf den Abkühlungskurven angedeutet.

Der Punkt e_1, Fig. 2, wird auf einer Senkrechten bei 70 % Mo liegen, weil hier die Zeitdauer der Krystallisation bei 1310° der Extrapolation nach zu urteilen Null wird. Die Zeiten der eutektischen Haltepunkte bei o_1 im Zustandsfelde $Fe_1 X Mo_1$ sind durch die Ordinaten zweier Ebenen, die vom Punkte x zu den Geraden $Fe_1 Mo_1$ und $Mo_1 X$ fallen, gegeben. Bei einer Reihe von Schmelzen, welche gleiche Mengen von X enthalten, deren Zusammensetzung also auf einer Parallelen zur Dreieckseite Fe Mo liegt, wird die Zeitdauer der Haltepunkte bei o_1 zwischen den Geraden $x Fe_1$ und $x_1 Mo_1$ konstant sein. Hier aber wird das nicht der Fall sein, da die innere Zusammensetzung der Schmelzen nicht auf einer Parallelen zur Dreiecksseite Fe Mo liegt, sondern auf einer Kurve. In Fig. 1 sind auf der Konzentrationsachse die Zeiten der Haltepunkte und Intervalle aufgetragen. Das Maximum der Kurve $b_1 d_1$ liegt bei etwa 44 % Mo.

Dem Verlaufe der Krystallisation in den 4 Zustandsfeldern, welche die Kurve der inneren Zusammensetzung von 0—60 % Mo durchschneidet, wird die Struktur der Legierungen entsprechen. Da aber in den Zustandsfeldern Fe $Fe_1 o_1 r_1$ und $Fe_1 y o_1$ die Endprodukte der Krystallisation sich voneinander nicht unterscheiden, wenn die Krystallisation entsprechend dem Gleichgewichte verlief, so werden wir nicht 4 sondern nur 3 Gruppen von Legierungen zwischen 0—60 % Mo ihrer Struktur nach zu unterscheiden haben. Dasselbe gilt auch dann, wenn die Krystallisation nicht dem Gleichgewicht entsprechend verläuft, wenn nämlich die sekundär aus den Schmelzen des Feldes $Fe_1 o y$ gebildete Krystallart Mo_1 sich nicht vollständig aufgelöst hat, bevor die Zusammensetzung des Restes der Schmelze dem Punkte o_1 entspricht. Es wird sich dann die Struktur der Legierungen aus den Feldern $Fe_1 y o_1$ und $Fe_1 y p_1$ nicht wesentlich unterscheiden. Wir werden also, gleichgültig, ob die Krystallisation entsprechend dem Gleichgewichte verläuft oder nicht, zwischen 0—60 % Mo 3 Gruppen von Legierungen zu unterscheiden haben, die Grenze, auf welcher sich die Struktur der Legierungen der 1. und 2. Gruppe ändert, wird aber im ersten Falle bei einem etwas höheren Mo-Gehalt liegen als im zweiten Falle. Nun läſst sich aber nicht, wie zu erwarten war, eine deutliche Grenze zwischen den Strukturen der Legierungen von 0—27 % und von 27—42 % Mo konstatieren, weil sich das in den Legierungen von 27—42 % zu erwartende ternäre Eutektikum nicht deutlich von dem sekundär gebildeten Strukturelement abhebt. Der Übersichtlichkeit wegen wollen wir aber auch bei der Beschreibung der Struktur, die aus thermischen Gründen notwendige Einteilung der Legierungen beibehalten.

1. Die Legierungen von 0—27 % Mo. Aus ihren Schmelzen scheiden sich zuerst Fe-reiche Mischkrystalle aus und schlieſslich krystallisieren gleichzeitig auf der Raumkurve über $o_1 r_1$ diese Mischkrystalle neben der Verbindung X. Die Krystallisation beginnt mit einem deutlich ausgeprägten Knicke, welcher mit abnehmendem Mo-Gehalt immer stärker hervortritt und endigt mit einem Intervall, welches von 25—10 % Mo deutlich als solches zu erkennen und von dem Haltepunkte bei höherem Mo-Gehalt zu unterscheiden ist. Von 10—0 % Mo ist dieses Intervall auf den Abkühlungskurven nicht mehr zu erkennen, weil die Mengen, welche auf der Kurve über $r_1 o_1$ krystallisieren, sehr schnell abnehmen, wenn man sich dem Punkte r_1 nähert. Doch erkennt man auf den Schliffflächen

auch der Reguli von 6—0 % Mo nach dem Ätzen mit 5 % HNO_3 helle, harte Flecken, deren Menge von 6—0 % Mo schnell abnimmt. Dieses Säuren gegenüber widerstandsfähige, harte Element ist offenbar mit dem sekundär gebildeten Element in den Legierungen von 6—42 % Mo identisch, und als die Verbindung X anzusprechen. Von 0—42 % Mo wächst die Menge der Verbindung X, auch kann man, wenn sie reichlich vorhanden ist, Fig. 3, Taf. VII und Fig. 7, Taf. VIII, deutlich erkennen, dafs die Krystalliten X noch Partikel der Fe-reichen Mischkrystalle umschliefsen.

2. Von 27—42.5 % Mo durchschneidet die Kurve der inneren Zusammensetzung das Feld $Fe_1 p_1 o_1$. Wie im Felde $Fe\,Fe_1 r_1 o_1$, so scheiden sich auch hier primär die Fe-reichen Mischkrystalle aus, doch folgt hier der primären Krystallisation noch eine sekundäre und schliefslich eine tertiäre des Eutektikums o_1. Aus den Schmelzen von 27—42.5 % Mo scheiden sich ebenfalls zuerst Fe-reiche, dunkel geäzte Mischkrystalle, Fig. 7, Tafel VIII aus, und dann die hellen Mischkrystalle Mo_1 nebst dem Eutektikum. Bei schwacher Vergröfserung ist aber eine Differenzierung des hellen Strukturelementes kaum wahrzunehmen. Bei stärkerer Vergröfserung sind die dunkeln Punkte, der Fe-reichen Mischkrystalle im Eutektikum zu sehen, aber die Verbindung X und der Mo-reiche Mischkrystall Mo_1 sind nicht voneinander zu unterscheiden, und zwar wohl deshalb, weil sie beide vom Ätzmittel sehr viel weniger angegriffen wurden, als der Fe-reiche Mischkrystall. Mit wachsendem Mo-Gehalt nimmt die Menge der Fe-reichen primär gebildeten Krystalle ab, das maschenartige Strukturbild bleibt aber bestehen, die hellen Teile wachsen auf Kosten der dunklen. Zwischen den sekundär gebildeten Teilen und dem Eutektikum ist nirgends deutlich zu unterscheiden.

Dafs es sich hier nicht um einen ungenügenden Ausgleich der Konzentration verschiedener Schichten von Mischkrystallen handelt, wird dadurch erhärtet, dafs nach 13stündigem Exponieren auf 1200° die Legierungen mit 10, 20, 30 und 40 % Mo nicht homogen werden. Wie auf Fig. 6, Tafel VII zu ersehen, ist durch das Erhitzen die Struktur grobkörniger geworden, die Konzentrationsunterschiede haben sich aber nicht ausgeglichen, sondern sind schärfer geworden.

3. Von 42.5 % Mo an, Punkt c_1 Fig. 2, gelangt die Kurve der inneren Zusammensetzung in das Zustandsfeld $p_1 o_1 Mo_1 w_1$ und dem entsprechend tritt, da dieses Zustandsfeld unter der Fläche der primären Krystallisation einer neuen Krystallart, der Fläche der Mo-reichen Mischkrystalle, liegt, eine neue primär gebildete Krystallart auf. Es sind das die

angen Nadeln, Figg. 13 und 14, Tafel IX. Ihre Menge nimmt mit teigendem Mo-Gehalt zu. Dieses primär gebildete Element ist als der Iischkrystall Mo_1 anzusprechen. Die Struktur der sekundär und ertiär gebildeten Elemente konnte auch hier nicht deutlich erkannt verden, da dieselben beim Schleifen leicht herausbrechen und ihre Reste zu undeutliche Bilder geben, um sekundäre und tertiäre gebildete Teile voneinander zu unterscheiden. Die Legierung mit 12.5 % Mo sollte keine primär gebildete Krystallart enthalten. Es rifft das auch zu (Fig. 8, Tafel VIII) und da in diesem Konglomerat, n welchem jedenfalls die in den Legierungen mit mehr als 42.5 % Mo rimär in Form von langen Nadeln auftretende Krystallart sich efinden mufs, so ersieht man, dafs der Habitus dieser Krystallart, e nachdem sie primär oder sekundär sich ausscheidet, gänzlich verändert wird.

Der gröfste und wichtigste Teil der Beobachtungen kann also lurch das Diagramm, Fig. 2, dargestellt werden. Allerdings wäre es vünschenswert, einzelne Detailfragen noch näher zu prüfen. Doch chien es wichtiger, als auf diese Fragen einzugehen, die Hauptannahme, lafs nämlich die innere Zusammensetzung der Schmelzen durch eine elativ langsame Bildung der Verbindung von der Temperatur abhängig st, auf anderem Wege zu prüfen. Bei Temperaturen über 1800° könnte lie Menge von X in den Schmelzen zunehmen; und wenn die Verbinlung X langsam während der Abkühlung zerfällt, oder erst recht, wenn eim Erhitzen das Gleichgewicht zwischen X und seinen Kompoenten nicht erreicht ist, so wird nach der Temperatursteigerung lie Kurve der inneren Zusammensetzung Fe $\beta\gamma$ Mo (Fig. 2) andere Zustandsfelder durchschneiden und dadurch wird die Krystallisation ler Schmelzen und die Struktur der Legierungen verändert werden.

Reduziert man Gemenge von Fe_2O_3 und MoO_2 [1] mit Aluminium, o erreichen die Schmelzen eine Temperatur, welche bestimmt über 2100° liegt, denn der Schmelzpunkt des Mo, welches ja auch durch liese Reaktion dargestellt werden kann, liegt über 2100°. Dafs nindestens diese Temperatur auch in den FeMo-Schmelzen bei der Reduktion nach Goldschmidt erreicht wird, ergibt sich aus der Photometrierung des Tigelinhaltes gleich nach dem Abbrennen der Mischungen von Fe_2O_3, MoO_2 und Al. Obwohl die Temperatur ler äufseren, strahlenden Schichten schon sichtlich gesunken war, o wurde doch am Wannerpyrometer als höchste Temperatur 2300°

[1] H. Biltz und Gärtner, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39** (1906), 3370.

abgelesen. Da die Temperatur der aluminothermisch hergestellten Schmelzen 2300° jedenfalls überstiegen hatte, so enthielten diese Schmelzen aller Wahrscheinlichkeit nach mehr von der Verbindung X als die auf 1800° erhitzten, aus Mo und Fe hergestellten Legierungen. Dementsprechend war zu erwarten, dafs die alumiothermisch dargestellten Legierungen sich von den aus Mo und Fe hergestellten ihrer Struktur nach wesentlich unterscheiden würden, was in der Tat zutrifft.

Auch die sonstigen Eigenschaften dieser beiden Reihen von Legierungen müssen sich natürlich unterscheiden. Eine qualitative Prüfung der beiden Reihen von Legierungen auf ihre Magnetisierbarkeit ergab, dafs von 0—50 % Mo beide Reihen stark auf die Magnetnadel wirkten, von 50—65 % Mo nahm diese Wirkung schnell ab, und zwar schien sie bei den aluminothermisch hergestellten Legierungen etwas schwächer zu sein, als bei den aus Fe und Mo hergestellten. Von 70—100 % Mo wirkten die aluminothermisch hergestellten Legierungen auf eine empfindliche Magnetnadel nicht mehr ein. Dieser Befund bestätigt die auf Grundlage der Zeitdauer der Haltepunkte zu 70 % Mo bestimmte Konzentration des gesättigten Mischkrystalles Mo_1.

Das Abbrennen der Fe_2O_3-, MoO_2-, Al-Mischungen wurde in Hessischen Tiegeln, welche mit einer Paste aus reiner, geschmolzener und gepulverter MgO ausgekleidet waren, ausgeführt. Dadurch wurde die Aufnahme von Si aus den Tiegelwänden, welche sonst bis 2 % betrug, und wodurch die Struktur der Legierungen etwas verändert wurde, vermieden. Die Analysen folgender Legierungen ergaben besonders bei der Mo-reichsten eine bedeutende Erhöhung des Mo-Gehalts gegenüber dem eingewogenen Verhältnis von Fe zu Mo.

Eingewogene Konzentr.		Gefundene Zusammensetzung			
30.0 % Mo	70.0 % Fe	32.7 % Mo	66.7 % Fe	0.5 % Al	0.1 % Si
40.0	60.0	44.5	56.0	0.5	0.1
60.0	40.0	73.7	26.3	0.3	0.1

Durch die Temperatursteigerung ist die Kurve der inneren Zusammensetzung verschoben worden und hat jetzt ungefähr die Lage der Kurve Fe β δ Mo angenommen, sie durchschneidet also jetzt das Zustandsfeld der primären Ausscheidung von X, das Feld $r_1\, o_1\, w\, s_1\, X$, denn die aluminothermisch hergestellten Reguli mit 20 bis 50 % Mo enthalten primär gebildetes X, welches in den durch Zusammenschmelzen der Metalle bei 1800° erhaltenen sich nur sekundär resp. tertiär gebildet findet.

Vergleichen wir die Struktur der aluminothermisch dargestellten Legierungen mit der Struktur der aus Fe und Mo dargestellten Legierungen, welche wir als die auf 1800° erhitzten Legierungen bezeichnen wollen, so finden sich folgende charakteristische Unterschiede. Die beiden Legierungen mit 10% Mo, Figg. 1 und 2, Tafel VII, enthalten den primär ausgeschiedenen Fe-reichen Mischkrystall und die sekundär gebildete Verbindung *X*, welche in Fig. 2 die hellen Säume und Einschlüsse der grofsen Polyeder bildet. Von den beiden Legierungen mit 20% Mo, Figg. 3 und 4, Tafel VII, enthält die auf 1800° erhitzte nur primär gebildete Fe-reiche Mischkrystalle, die aluminothermisch erhaltene Legierung, Fig. 4, enthält aber schon die primär gebildete helle, harte Krystallart *X*. Die innere Zusammensetzung dieser Legierung mufs also schon in das Zustandsfeld $r_1\, o_1\, s_1\, X$ fallen. Auch die aluminothermisch hergestellten Legierungen mit 32.7 und 44.4 Mo, Figg. 9 und 11, Tafel VIII, unterscheiden sich von den auf 1800° erhitzten Legierungen wesentlich. In der Legierung mit 32.7% Mo ist das helle, harte Strukturelement primär ausgeschieden, während in der entsprechenden auf 1800° erhitzten Legierung das primär gebildete Element das dunklere und weichere ist, Figg. 5 und 7. Schmilzt man die aluminothermisch dargestellte Legierung nochmals, indem man sie 10 Minuten auf 1500° erhitzt, so wird ihre Struktur der durch Zusammenschmelzen aus den Metallen erhaltenen Legierung ähnlicher. Obwohl das helle, primär gebildete Strukturelement noch nicht vollständig verschwunden ist, tritt dasselbe doch schon auch als sekundäre Bildung auf (Fig. 10).

Auch die aluminothermisch hergestellte Legierung mit 44.4% Mo enthält die helle, harte Verbindung *X* als primär ausgeschiedenes Strukturelement. Nach dem Umschmelzen bei 1500° verwandeln sich die kleineren Krystalle der Verbindung *X* in gröfsere, und da diese Krystalle in überwiegender Menge vorhanden sind, Figg. 11 und 12, so mufs die Zusammensetzung der Verbindung *X* sich von der Gesamtzusammensetzung der Legierung nicht wesentlich unterscheiden. Vergleicht man die Struktur der aluminothermisch hergestellten Legierung mit 44.4% Mo mit der Struktur der Legierung mit 44% Mo, die aus den Metallen hergestellt wurde, Fig. 12, Tafel VIII und Fig. 13, Tafel IX, so wird man zugeben, dafs der Unterschied nur durch eine sehr erhebliche Zunahme der Menge der Verbindung *X* in den aluminothermisch hergestellten Schmelzen zu erklären ist.

Schliefslich tritt in der aluminothermisch hergestellten Legierung

mit 73.4 % Mo die helle, harte Verbindung X als sekundär gebildetes Strukturelement neben den primär gebildeten Mo-reichen Mischkrystallen, deren Menge überwiegt, auf. Fig. 15, Tafel IX. Die innere Zusammensetzung dieser Legierungen befindet sich also schon im Felde Mo_1 X Mo. Durch Umschmelzen der Legierung bei 1600° wird die Struktur wieder grobkörniger (Fig. 16, Tafel IX), ohne sich aber im wesentlichen zu ändern.

Man erkennt also, daſs in den aluminothermisch hergestellten Schmelzen mittlerer Konzentration die Menge der Krystalle X erheblich gröſser ist als in den auf 1800° erhitzten Schmelzen. Daſs in den aluminothermisch dargestellten Schmelzen sich wirklich das Gleichgewicht zwischen Mo, Fe und der Verbindung X hergestellt hat, ist sehr wahrscheinlich, weil 2 Schmelzen mit 40 % Mo, die 10 und 60 Minuten lang auf 1600° erhitzt worden waren, dieselbe Abkühlungskurve gaben und sich auch in ihrer Struktur nicht unterschieden. Doch ist bei 1550° die Zersetzungsgeschwindigkeit der Verbindung X so gering, daſs beim Erhitzen der aluminothermisch hergestellten Legierungen auf dieser Temperatur während 5—10 Minuten sich die innere Zusammensetzung der Schmelzen nicht soweit ändert, daſs die Struktur der ungeschmolzenen, aluminothermisch hergestellten Legierungen in die der Legierungen, welche durch Zusammenschmelzen der Metalle hergestellt werden, umschlägt. Die aluminothermisch dargestellten Legierungen mit 44.4 und 73.4 % Mo hatten nach dem Umschmelzen ihre Struktur nicht wesentlich verändert, nur bei der Legierung mit 32.7 % Mo war eine solche Veränderung zu bemerken.

Die auf zwei verschiedenen Wegen hergestellten Mo-Fe-Legierungen, die aus Fe und Mo durch Erhitzen auf 1800° und die aluminothermisch dargestellten Legierungen unterscheiden sich voneinander wesentlich betreffs ihrer Struktur. Die aluminothermisch hergestellten Legierungen von 10 bis etwa 60 % Mo enthalten die Molekülart X in erheblich gröſserer Menge und zwar ist die Menge dieser Molekülart so erheblich, daſs sie sich aus den Legierungen von 20—60 % Mo primär ausgeschieden hat, während sie in den aus Mo und Fe hergestellten Legierungen nur in sekundär resp. tertiär gebildeten Strukturelementen vorkommt. Da Erhitzen der beiden Arten von Legierungen auf 1200° und darauf folgendes Abschrecken ihre Struktur nicht ändert, so können Reaktionen im festen Zustande nicht die Ursachen ihrer Differenzen sein, ebenso ist wohl ausgeschlossen, daſs der geringe Gehalt von 0.5 % Al der

aluminothermisch hergestellten Legierungen die Ursache jener Differenzen ist. Ihre Ursache mufs also in der inneren Zusammensetzung der verschieden hoch erhitzten Schmelzen gesucht werden. Nimmt man an, dafs die jener Krystallart entsprechende Verbindung sich relativ langsam unter Wärmeentwickelung bildet, so mufs ihre Menge mit steigender Temperatur zunehmen, infolgedessen wird ihre Menge in den aluminothermisch dargestellten Legierungen, deren Schmelzen sehr erheblich höher erhitzt wurden, bedeutend gröfser sein, als in den aus Mo und Fe hergestellten Legierungen.

Die Anwesenheit dieser relativ langsam sich bildenden und zersetzenden Verbindung in den Schmelzen mufs wie die Anwesenheit einer dritten Komponente wirken, wodurch die merkwürdigen Abnormitäten bei der Krystallisation der aus Mo und Fe hergestellten Legierungen bedingt werden. Ob bei Temperaturen zwischen 1500 bis 2500° das Gleichgewicht zwischen der Verbindung X und ihren Komponenten während der Versuchszeiten erreicht worden ist, mufs dahin gestellt bleiben.

Beim Al und Sb [1] fand der eine von uns einen ähnlichen Fall. Doch sind flüssiges Al und Sb gleich nach ihrer Mischung ineinander wenig löslich, ihre Löslichkeit nimmt dann mit der Zeit zu, gleichzeitig bildet sich aber auch die Verbindung AlSb. Da die Geschwindigkeiten beider Prozesse nicht getrennt beobachtet worden sind, so war beim Al und Sb noch der Einwand, dafs das Lösungsgleichgewicht zwischen den beiden geschmolzenen Metallen sich langsam herstellt, möglich; allerdings würde diese Annahme unseren übrigen Erfahrungen über die Geschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts zwischen zwei Flüssigkeiten widersprechen. Beim Mo und Fe und bei dem Cr und Fe, dessen eigenartiges Verhalten in der folgenden Mitteilung beschrieben werden wird, kann ein solcher Einwand nicht erhoben werden. Es ist also wohl erwiesen, dafs auch bei sehr hohen Temperaturen sich Verbindungen der Metalle langsam bilden können.

[1] *Z. anorg. Chem.* 48 (1906), 53.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1907.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

LIII.

Über die Legierungen des Eisens mit Chrom.

Von

W. Treitschke und G. Tammann.

Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel.

Schon vor einiger Zeit unternahm der eine von uns mit Herrn Levin eine Untersuchung über das Schmelzdiagramm von Chrom und Eisen. Doch ergab sich hierbei, dafs sich Chrom und Eisen beim Erhitzen bis auf 1600° gewöhnlich nur unvollkommen mischen Nach dem Anschleifen der damals erhaltenen Reguli sah man auf den Schliffflächen Durchschnitte von ungelösten Chromstücken, die sich durch ihre Farbe und ihre Widerstandsfähigkeit gegen Säuren von den eisenreichen Teilen deutlich unterschieden. Der Grund dieser schweren Mischbarkeit ist nicht in einer geringen Löslichkeit der beiden flüssigen Metalle ineinander zu suchen, sondern darin, dafs das flüssige Chrom bei Temperaturen in der Nähe seines Schmelzpunktes eine ungewöhnlich grofse Viskosität besitzt und sich infolgedessen mit dem leichtflüssigen Eisen nur schwierig durch Rühren verteilen läfst. Diese Schwierigkeit wurde bei der erneuten Aufnahme der Untersuchung dadurch überwunden, dafs an Stelle der früher benutzten Porzellanröhren Röhren aus Magnesia zur Anwendung kamen. Hierdurch hatten wir den Vorteil, die Schmelzen vor ihrer Abkühlung wesentlich höher — bis etwa 1700° — erhitzen zu können, denn Porzellan wird von Chrom stark angegriffen, und eine Porzellanröhre, in welcher Chrom geschmolzen wird, wird bei 1600° in 5—10 Minuten durchgefressen, während die Einwirkung des Chroms auf Magnesia bei 1700° eine ganz geringfügige ist.

Das Gesamtgewicht der eingeschmolzenen Legierung, sowie des Chroms und Eisens als Metalle für sich betrug 20 g. Nach gründ-

lichem Durchrühren der Schmelzen wurde vorsichtig das durch ein Porzellanrohr geschützte Thermoelement in die Schmelzen eingeführt und die Abkühlungskurve aufgenommen. Die Abhühlungsgeschwindigkeit zwischen 1600 und 1400° mufste eine ziemlich erhebliche sein; sie betrug 2° pro Sekunde, damit nicht vor Beendigung der Krystallisation das Porzellanschutzrohr des Thermoelementes durchgefressen wurde.

Als Ausgangsmaterial diente nach dem GOLDSCHMIDTschen Verfahren hergestelltes Chrom, welches nach der Analyse

99.0 % Cr,
0.6 % Fe,
0.5 % Al,
0.2 % Rückstand

enthielt und ein sehr kohlenstoffarmes Eisen von Friedrich Krupp A.-G., dessen Zusammensetzung auf S. 387 der vorstehenden Arbeit mitgeteilt ist.

Die Abkühlungskurven wurden bis 600° verfolgt. Auf der Abkühlungskurve des reinen Eisens waren die beiden Haltepunkte, die den Umwandlungspunkten des Eisens entsprechen, deutlich zu bemerken; auf den Abkühlungskurven der Legierung mit 10 % Cr und der chromreicheren Legierungen waren die Umwandlungspunkte des Eisens nicht mehr zu erkennen.

Tabelle.

Gehalt an Chrom in		Erster Knick		Zweiter Knick		Haltepunkt	
Gewichts-%	Atom-%	Temp. in °	$\frac{\Delta z}{\Delta t}$	Temp. in °	$\frac{\Delta z}{\Delta t}$	Temp. in °	$\frac{\Delta z}{\Delta t}$
0	0	1540	110				
10	10.7	1443	110	1402	25		
20	21.2	1444	95	1346	8		
30	31.5	1471	75	1335	15	1275	7
40	41.8	1440	65	1285	15	1245	15
50	51.8	1458	65	1273	15	1255	15
60	61.7	1476	50			1259	30?
70	71.5	1565	50	1348	30		
80	81.1	1586	50	1431	30		
90	90.6	1610?	?	1423	25		
100	100	1513	35				

Die Abkühlungskurven selbst sind in Fig. 1 wiedergegeben; die Temperaturen des Beginnes der auf ihnen gefundenen Verzögerungen nebst der Zeitdauer derselben sind in Tabelle 1 zusammen-

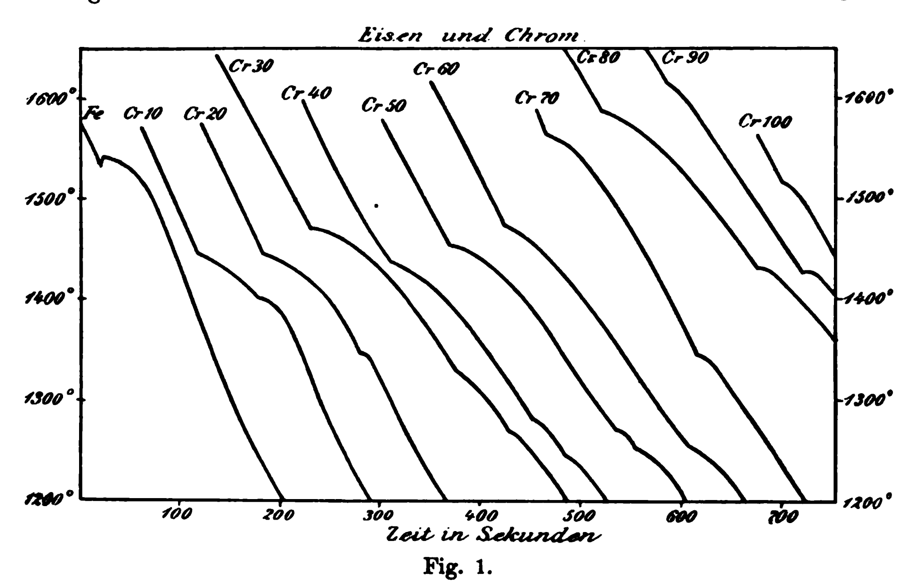


Fig. 1.

gestellt. In Fig. 2 sind die Temperaturen, bei denen Verzögerungen der Abkühlungsgeschwindigkeit der Fe—Cr-Schmelzen eintraten, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelzen graphisch

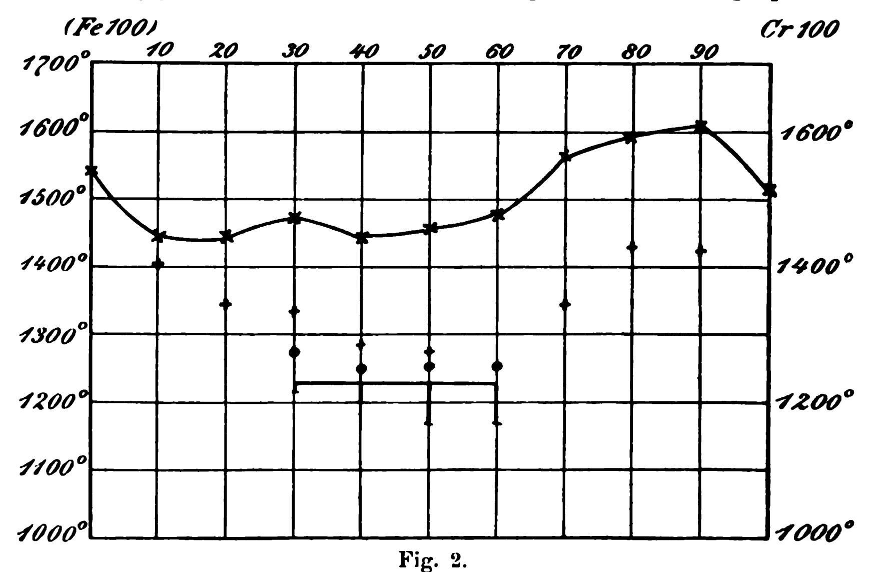


Fig. 2.

dargestellt. Man übersieht, dafs die Kurve des Beginnes der Krystallisation (liegende Kreuze) eine ganz abnorme Form hat. Dabei nimmt die Gröfse des der primären Kristallisation entsprechenden Wärmeeffektes vom Fe bis zum Cr allmählich ab. Ferner sieht man, dafs die Temperatur des Beginnes der zweiten Verzögerung (stehende Kreuze) zuerst mit steigendem Fe-Gehalt (bis zu etwa 60 % Cr) abnimmt, dann aber wieder bis zum Schmelzpunkt des Eisens steigt. Die Temperatur der dritten Verzögerung, welche sich bei den Schmelzen mit 50, 40 und 30 % Cr findet, ist ziemlich konstant bei etwa 1260°.

Diese Abnormitäten werden nur dann verständlich, wenn man in den Cr—Fe-Schmelzen ebenso wie in den Mo—Fe-Schmelzen die Bildung einer Verbindung mit relativ geringer Bildungsgeschwindigkeit annimmt. Doch müssen Fe und Cr während der Krystallisation zur Verbindung X sich anders verhalten als Mo und Fe zu ihrer Verbindung. Fe und Mo bildeten mit ihrer Verbindung, wenn überhaupt, so doch nur in beschränktem Mafse Mischkrystalle. Cr und Fe aber müssen mit ihrer Verbindung lückenlose Reihen von Mischkrystallen geben, denn die aluminothermisch hergestellten, also höher erhitzten Cr—Fe-Schmelzen krystallisieren durchweg als Konglomerate von unter sich homogenen Mischkrystallen, und dieser Tatsache kann man nur durch Annahme einer lückenlosen Mischbarkeit von Cr und X einerseits und von Fe und X andererseits gerecht werden.

Ferner mufs im Zustandsdiagramm der Fe—Cr-Legierungen ein eutektischer Punkt auftreten, da bei einem Teil der Schmelzen eine dritte Verzögerung ihrer Abkühlungsgeschwindigkeit eintritt. Die Existenz eines eutektischen Punktes erfordert aber die Existenz von drei räumlichen Kurven, auf denen je zwei Krystallarten miteinander im Gleichgewicht sind. Entsprechend der lückenlosen Mischbarkeit von Cr mit X und Fe mit X können diese zwei Raumkurven nicht bis in die binären Systeme von Cr mit X und von Fe mit X reichen. Fälle, bei denen diese Eigentümlichkeit für eine der Raumkurven zutrifft, sind zuerst von Schreinemakers[1] theoretisch untersucht worden.

In Fig. 3 ist das Schmelzdiagramm der Fe—Cr-Legierungen schematisch für verschiedene innere Zusammensetzungen der Fe—Cr-Schmelzen dargestellt, quantitative Verhältnisse sind hierbei nicht

[1] Schreinemakers, *Zeitschr. phys. Chem.* **51** (1905), 573.

berücksichtigt. Die Kurve Fe, *a c b* Cr, gibt die Konzentrationen der gesättigten pseudoternären Mischkrystalle an, welche bei verschiedenen Temperaturen mit den pseudoternären Schmelzen, deren Zusammensetzungen auf den Projektionen der Raumkurven über *do*, *eo* und *fo* liegen, im Gleichgewicht sind. Jene Kurve besteht aus zwei Ästen, die sich im Punkt *c* schneiden. Die Kurve *do* ist die Projektion

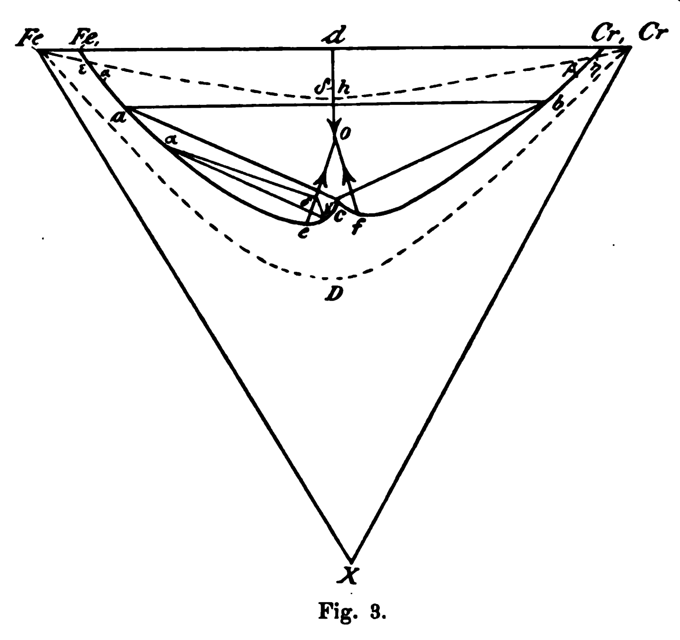


Fig. 3.

der räumlichen Kurve, auf welcher die Schmelze mit je zwei verschiedenen Mischkrystallen im Gleichgewicht ist, und zwar ist hier die Schmelze δ mit den beiden Mischkrystallen α und β im Gleichgewicht. Die Kurven *eo* und *fo* haben eine ganz analoge Bedeutung wie die Kurve *do*, nur erstrecken sie sich wie erwähnt nicht bis zu den Dreiecksseiten, weil unserer Voraussetzung entsprechend Cr mit X und Fe mit X je eine lückenlose Mischkrystallreihe bilden, sondern beginnen in den beiden Punkten *e* und *f*. Die Fläche des Beginnes der Krystallisation über der Ebene des Dreieckes Cr, Fe, X hat drei scharf eingeschnittene Täler, die sich über den Kurven *do*, *eo* und *fo* befinden; der Einschnitt über den Kurven *eo* und *fo* beginnt in den Punkten *e* und *f* und fällt zum tiefsten Punkte der ganzen Fläche, dem Punkte *o*. Alle Schmelzen des Feldes Fe, *a c b* Cr, scheiden zuerst eine, dann gleichzeitig zwei und schliefslich im Punkte *o* die drei Krystallarten *a*, *b* und *c*

aus, womit die Krystallisation abschliefst. Die Schmelzen, deren Zusammensetzung aber aufserhalb dieses Zustandsfeldes liegt, geben bei genügender Diffusionsfähigkeit zum Schlufs Konglomerate, die homogen sind, und deren Zusammensetzung mit der der ursprünglichen Schmelze übereinstimmt.

Die gestrichelte Kurve Cr *h* Fe gebe die innere Zusammensetzung der Fe—Cr-Schmelzen nach ihrer Erhitzung auf 1700° an. Die Kurve des Beginnes der Krystallisation auf der Raumfläche des Beginnes der Krystallisation über dem Dreieck Cr Fe *X* wird erhalten, indem man Senkrechte auf der Kurve Cr *h* Fe errichtet. Die Punkte, in denen diese die Raumfläche schneiden, bilden dann die Kurve des Beginnes der Krystallisation der in jener Weise hergestellten Schmelzen. Wenn zufällig die Abstände der Kurve Fe *h* Cr von ihrer Projektion auf die Raumfläche des Beginnes der Krystallisation gleich sind, so wird die Temperatur des Beginnes der Krystallisation von der Zusammensetzung der Schmelzen unabhängig sein, wie für die Schmelzen von 60—10 % Cr gefunden wurde (Fig. 2). Das Maximum der Temperatur des Beginnes der Krystallisation bei 90 % Cr (Fig. 2) kann dadurch zustande kommen, dafs über der Kurve der inneren Zusammensetzung Cr *h* ein von dem Schmelzpunkte des Chroms abfallendes Gewölbe liegt, wodurch die Projektion von Cr *h* auf das Gewölbe eine räumliche Kurve mit einem Maximum ergeben kann.

Den dritten Verzögerungen auf den Abkühlungskurven bei 1260° (Fig. 1) entspricht die eutektische Krystallisation im Punkt *o* (Fig. 3). Die Zeitdauer dieser Verzögerung ist gering; die Menge, welche hier krystallisiert, ist also ebenfalls gering. Deshalb läfst sich auch nicht genau feststellen, bei welchen Konzentrationen diese Zeitdauer verschwindet. Wären die Werte dieser Zeitdauer genauer bekannt, so würden die Konzentrationen, bei denen sie verschwinden, den den Punkten η und ε (Fig. 3) entsprechen.

Die den Temperaturen der zweiten Verzögerungen entsprechenden Punkte können entweder auf der Raumkurve über der Kurve *do* (Fig. 3) oder auf den Raumkurven über *eo* und *fo* liegen. Im zweiten Fall müfste die sekundär ausgeschiedene Krystallart ein Mischkrystall der Reihe *ecf* sein, im ersten Fall müfsten dagegen die Mischkrystalle *a* und *b* sich gleichzeitig ausscheiden. Wenn die sekundäre Krystallisation auf der Raumkurve *do* eintritt, so mufs die Temperatur der zweiten Knicke von der Konzentration in derselben Weise wie bei den Mo—Fe-Legierungen abhängen. Wenn

aber die sekundäre Krystallisation auf den Raumkurven über *co* und *fo* eintritt, so mufs ihre Abhängigkeit von der Konzentration die bei den Cr—Fe-Schmelzen gefundene sein. Die Projektionen der Punkte *e* und *f* auf der Fläche des Beginnes der Krystallisation müssen also etwas über 1400° liegen, vergleiche Fig. 2.

Damit steht auch die Struktur der Legierungen im Einklang. Die Krystallisation einer Schmelze des Feldes Fe_1 *doe* wird also in folgender Weise verlaufen: Nachdem sich ein Fe-reicher Mischkrystall abgeschieden hat und dessen Zusammensetzung durch Aufnahme von Cr und X auf das Kurvenstück Fe_1 *e* gelangt ist, liegt die Zusammensetzung der Schmelze δ auf *oe* und es scheidet sich der Mischkrystall γ aus. Bei weiterer Krystallisation erreicht schliefslich α die Zusammensetzung des Endgliedes *a* und γ die des Endgliedes *c*, wenn die Zusammensetzung der Schmelze den Punkt *o* erreicht hat, worauf der Rest eutektisch zu einem Gemenge von *a*, *b* und *c* krystallisiert. Genügende Diffusionsgeschwindigkeit vorausgesetzt, müfsten alle Schmelzen des Feldes Fe_1 *eod* zum Schlufs der Krystallisation aus den primär gebildeten Krystallen *a*, den sekundär gebildeten Krystallen *a* und *c* und dem ternären Eutektikum, gebildet aus *a*, *b* und *c* bestehen. Dafs die primär gebildeten Krystalle in allen Legierungen von Fe bis *d* einerseits und von *d* bis Cr andererseits dieselbe Zusammensetzung haben, ist in Wirklichkeit schon deshalb ausgeschlossen, weil die primären Krystalle von den Mischkrystallen der Reihe *ecf* umhüllt werden. Deshalb wächst mit steigendem Cr-Gehalt auch der Cr-Gehalt in den primär ausgeschiedenen Krystallen; dem entspricht, dafs die Geschwindigkeit der Einwirkung von verdünntem Königswasser auf die primär ausgeschiedenen Krystalle mit wachsendem Cr-Gehalt allmählich abnimmt. Eine plötzliche erhebliche Zunahme der Säurebeständigkeit trat bei den primär gebildeten Krystalliten, wenn ihre Zusammensetzung die Kurve *do* überschreitet, nicht ein.

Das ternäre Eutektikum tritt in den Legierungen von 30—60 °/₀ Cr als ein Strukturelement von ganz eigentümlicher Beschaffenheit auf und besteht aus hellen harten Massen *c*, durchsetzt und umgeben von dunkleren und helleren Körnern, denen wohl die Zusammensetzung *a* resp. *b* zuzuschreiben ist. Da die Menge von *c* im ternären Eutektikum die Menge von $a+b$ sehr erheblich übertrifft, so mufs der Abstand des Punktes *c* vom Punkte *o* viel kleiner sein als die Abstände der Punkte *b* und *a* von *o*.

Die Legierungen von 10—90 °/₀ Chrom enthalten sämtlich zwei

Strukturelemente, von denen das primär ausgeschiedene von Säuren schneller angegriffen wird als das sekundäre (Figg. 1 u. 2, Tafel X). Auch ist das sekundäre Element erheblich härter als das primäre. In den Legierungen mit 10, 20, 80 und 90% Chrom unterscheidet sich das helle harte Strukturelement in einer Beziehung von demselben Strukturelement in den Legierungen von 30—70% Chrom. In diesen Legierungen enthält das helle harte Element noch geringe Mengen einer oder zweier weicherer Krystallarten, wodurch es getüpfelt erscheint. In derselben Legierung konnte zwischen sekundär gebildeten und tertiär entstandenen Strukturelementen nicht unterschieden werden.

Könnte man die innere Zusammensetzung der Schmelzen ändern, dieselbe etwa auf Punkte der Kurve Cr*D*Fe bringen, so wäre der Verlauf und das Resultat der Krystallisation ein ganz anderes, als wenn die innere Zusammensetzung Punkten der Kurve Cr*h*Fe entspricht, welche Kurve die innere Zusammensetzung der durch Zusammenschmelzen von Fe und Cr bei 1700° dargestellten Schmelzen angenähert wiedergibt. Die Kurve Cr*D*Fe fällt vollständig in das Zustandsfeld, in dem die Schmelzen zu pseudo-ternären, unter sich homogenen Mischkrystallen erstarren. Dementsprechend müſste auf den Abkühlungskurven dieser Schmelzen nur je ein Krystallisationsintervall vorhanden sein und die Legierungen müſsten aus unter sich homogenen Polyedern bestehen.

Eine Kurve der inneren Zusammensetzung, welche vollständig in das Feld Fe Fe_1 *ecf* Cr_1 Cr *X* fällt, läſst sich offenbar erreichen, wenn man Mischungen von Fe_2O_3 und Cr_2O_3 mit Al reduziert. Denn die so erhaltenen Legierungen bestehen, wie die Untersuchung der Legierungen von 10—80% Cr, die mit von 10 zu 10% steigendem Gehalt an Cr dargestellt wurden, lehrte, aus unter sich homogenen Polyedern. Zur Kontrolle der Zusammensetzung der aluminothermisch dargestellten Legierungen, wurden die Legierungen, in denen 30, 50 und 70% Cr zu erwarten waren, analysiert. Die Resultate dieser Analysen sind im folgenden zusammengestellt:

Zu erwarten:	Gefunden:			
	Cr	Fe	Si	Al
Cr 30%	20.7%	74.8%	1.4%	2.5%
Cr 50	38.8	57.6	0.8	2.0
Cr 70	62.5	34.4	0.4	2.5

Des hieraus folgenden Gehaltes an Silicium halber wurden aufserdem noch in mit Magnesia ausgefütterten HESSischen Tiegeln die Legierungen mit 30, 50 und 70 % Cr aluminothermisch dargestellt. Die Aluminium- und Siliciumbestimmung ergab in dem Regulus mit 50 % Cr, 0.3 % Al und 0.4 % Si. Die Struktur dieser Legierungen war mit der jener aus den HESSischen Tiegeln ohne Magnesiafütterung stammenden identisch; auch diese Legierungen bestanden aus grofsen unter sich homogenen Polyedern.

Die spezielleren Beobachtungen über die Struktur der aluminothermisch dargestellten Legierungen sind folgende. Die Polyeder der Legierungen mit 10 % Cr weisen allmähliche Zusammensetzungsübergänge, wie sie bei Mischkrystallen häufig vorkommen, auf. Von 20—50 % Cr sind die Legierungen vollständig homogen. In den Polyedern der Legierungen mit 50, 60 und 70 % Cr finden sich einzelne Krystallnadeln, welche beim Ätzen dadurch deutlich hervortreten, dafs ihre Umgebung stärker angegriffen wird, während die Polyeder der Legierung mit 80 % Cr wieder vollständig homogen sind. Aus Figg. 3 und 4, Tafel X ersieht man die polyedrische Struktur der Legierungen mit 30 und 70 % Cr. In Fig. 3, Tafel X finden sich in den dunklen Säumen hellere Linien.

Die innere Zusammensetzung der Schmelzen kann praktisch nur von der Temperatur, auf welche die Schmelzen erhitzt wurden, abhängen, wenn sich das Gleichgewicht von Fe, Cr und X während der Erhitzung schnell einstellt. In diesem Falle müfste beim Erhitzen der aluminothermisch dargestellten Legierungen auf 1700° ihre innere Zusammensetzung derjenigen der aus Fe und Cr bei 1700° dargestellten Schmelzen entsprechen. Es müfste also beim Erhitzen der aluminothermisch dargestellten Legierungen auf 1700° und nachfolgender gleichartiger Abkühlung ihre Struktur sich in die Struktur der Legierungen verwandeln, welche aus Fe und Cr durch Zusammenschmelzen bei 1700° dargestellt wurden. Vergleicht man die Bilder Figg. 5 und 6 mit Figg. 1 und 2, Tafel X, so sieht man, dafs die Struktur der aluminothermisch dargestellten Legierungen nach ihrem Erhitzen auf 1700° mit der Struktur der Legierungen, die durch direktes Zusammenschmelzen von Fe und Cr dargestellt wurden, identisch geworden ist. Die homogenen ternären, aluminothermisch hergestellten Mischkrystalle haben sich in zwei resp. drei ternäre Mischkrystalle von anderer Zusammensetzung gespalten. Das primäre dunkel geätzte Element und das helle harte sind nach dem Erhitzen der aluminothermisch dargestellten Legierungen hervorgetreten.

Hieraus geht aufserdem hervor, dafs der Gehalt an Aluminium und Silicium nicht die Ursache der strukturellen Unterschiede der aluminothermisch und der durch Zusammenschmelzen von Fe und Cr dargestellten Legierungen sein kann. Die Ursache dieses Unterschiedes ist nur in der Verschiedenheit der Temperatur, auf welche diese Schmelzen erhitzt wurden, zu suchen.

Auf eine empfindliche Magnetnadel wirkten die aluminothermisch dargestellten Legierungen, d. h. die Legierungen von 0—80 °/₀ Cr ein, von den durch Zusammenschmelzen von Cr und Fe dargestellten Legierungen war nur die Legierung mit 90 °/₀ Cr ohne merkliche Wirkung auf die Magnetnadel.

Bei den Cr- Fe-Schmelzen stellt sich also das Gleichgewicht zwischen Fe, Cr und ihrer Verbindung X bei Temperaturen zwischen 1700° und 2500° während der Erhitzungszeit von etwa 5—10 Minuten jedenfalls angenähert ein. Kühlt man dann die Schmelzen ziemlich schnell ab, so stellt sich bei den tieferen Temperaturen des Beginns der Krystallisation, von 1500° an, dieses Gleichgewicht während der Ausscheidung der Fe- resp. Cr-reichen Mischkrystalle nicht mehr ein, und die Krystallisation vollzieht sich jetzt wie in einem Dreistoffsystem.

Die Struktur und die Eigenschaften der Chromstahle hängen also nicht nur von ihrem Gehalt an Cr ab, sondern auch von der Temperatur, auf welche dieselben im flüssigen Zustande erhitzt worden sind, wenn die Schmelzen ziemlich schnell bis zur Temperatur des Beginns der Krystallisation gekühlt werden. Unter dieser Bedingung kann man eine Reihe von Chromstahlen derselben Zusammensetzung, aber von erheblich verschiedenen Eigenschaften, durch Erhitzen einer Schmelze auf verschiedene Temperaturen erzeugen.

Göttingen, Institut für anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1907.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

LIV.

Über Kupfer-Wismutlegierungen.

Von

KONSTANTIN JERIOMIN.

Mit 1 Figur im Text.

Diese Legierungen hat schon GAUTIER[1] untersucht. Die Kurve des Beginns der Krystallisation besteht nach seinen Angaben aus drei Zweigen, deren Schnittpunkte bei den Temperaturen 243° C und 885° C sowie den Konzentrationen 28 % und 38 % Kupfer liegen. Das Maximum des mittleren Zweiges ist undeutlich und läfst daher die Zusammensetzung der Verbindung nicht genau feststellen; doch könnte man auf Grund von GAUTIERS Angaben die Existenz einer Verbindung BiCu vermuten.

GAUTIERS Versuche wurden von mir wiederholt. Es wurde stets ein gleiches Volum (3 ccm) der Metalle abgewogen und im HESSischen Tiegel auf einem Glasgebläse zusammengeschmolzen. Vor Oxydation wurden die Metalle durch Holzkohlenpulver geschützt; bei einzelnen Versuchen jedoch auch durch Borsäureanhydrid.

Die Resultate meiner Versuche sind in der Tabelle und im Schmelzdiagramm wiedergegeben.

(S. Tabelle, S. 413.)

Man sieht, dafs Kupfer mit Wismut keine Verbindung gibt. Auch liegt der eutektische Punkt nicht, wie GAUTIER angab, bei 2.8 % Cu, sondern bei einem sehr viel kleineren Cu-Gehalt. Dementsprechend enthalten die Legierungen von 0.5—99.5 % Cu primär gebildetes Kupfer, umgeben von sekundär gebildetem Wismut.

[1] Contribution à l'étude des alliages 1901, p. 110.

Gewichts-% Cu	Atom-% Cu	Temp. d. Beginns der Krystallisation in ° C	Temp. des Haltepunktes in ° C	Zeitdauer d. Krystallisat. in Sek.
0.25	0.50		270	480
3	9.18	546	269	420
10.47	27.64	715	265	390
22.52	48.69	804	268	360
24.9	50.70	822	272	300
29.7	58	840	271	270
30	58.30	845	268	255
34	62.70	867	272	240
40.41	68.90	874	270	240
59.61	83.70	930	266	180
64.90	85.80	959	272	150
70.69	88.70	962	270	135
75.02	90.70	987	270	120
80.02	92.80	995	268	75
84.35	94.60	1022	268	60
90.06	96.5	1042	269	30
97·9	99.30	1074		

In der Legierung mit 0.25 % Cu war das Kupfer nicht mehr zu erkennen und in der Legierung mit 0.25 % Bi war auch das Bi auf den Schliffflächen nicht mehr zu erkennen. Wenn Kupfer und Wismut miteinander Mischkrystalle bilden, so liegt der Gehalt der Endglieder bei den Reihen jedenfalls unterhalb 0.5 % Bi und unterhalb 0.5 % Cu.

Der Unterschied meiner Angaben und der von Gautier ist wahrscheinlich durch den Einfluſs des beim Schmelzen sich bildenden Kupferoxyduls zu erklären.[1]

Beim Zusammenschmelzen von Kupfer und Wismut unter Holzkohlenpulver fand ich auf der Kurve des Beginns der Krystallisation ein scharfes Minimum bei 80 % Cu, doch enthielt diese Legierung nicht unerhebliche Mengen von blauem Kupferoxydul. Nach dem Schmelzen unter einer Schicht von Borsäureglas, verschwand jenes Minimum und mit demselben auch das Kupferoxydul.

Zum Schluſs sei es mir gestattet, Herrn Professor Tammann für seine liebenswürdige Unterstützung und Beihilfe meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

[1] E. Heyn, Kupfer und Sauerstoff. *Z. anorg. Chem.* **39**.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1907.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

LV.

Über die Legierungen des Zinks mit Cadmium.

Von

G. Hindrichs.

Mit 1 Figur im Text.

Über das Schmelzdiagramm und die Struktur der Zinkcadmiumlegierungen liegen Angaben vor von Gautier[1] und von Heycock und Neville.[2]

Aus diesen ist aber nicht zu entnehmen, ob und bis zu welchen Konzentrationen die beiden Metalle Mischkrystalle bilden können. Aus diesem Grunde wiederholte ich die thermische Untersuchung der Zinkcadmiumlegierungen und untersuchte auch ihre Struktur.

Zur Bestimmung der Abkühlungskurven wurden je 30 g der Legierungen in Jenenser Glasröhren zusammengeschmolzen.

In dem zur Untersuchung benutzten Cadmium konnten keine Verunreinigungen nachgewiesen werden. Zur Darstellung der mittleren Konzentration der Legierungen wurde ein Zink verwandt, von dem sich später herausstellte, dafs es 0.09 % Fe enthielt. Auf diesen Gehalt wurde ich dadurch aufmerksam, dafs ich bei der mikroskopischen Untersuchung der Schliffe Krystalle fand, welche die eigentümliche Form der $FeZn_7$[3]-Krystalle zeigten und Mischkrystalle von $FeZn_7$ und Zink sind. Zur Darstellung der zink- und cadmiumreicheren Legierungen wurde ein eisenfreies Zink verwandt.

Dem Thermoelement wurde in der flüssigen Legierung eine zentrale Lage gegeben, und von 10 zu 10 Sekunden wurde die Temperatur von 450—200° abgelesen. Die den Abkühlungskurven entnommenen uud auf die Skala des Luftthermometers eingerechneten

[1] *Bull. Soc. d'Eucour* [5] 1 (1896), 1293.

[2] *Proc. Chem. Soc.* **1896—97**, Nr. 176.

[3] v. Vegesack, *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 34.

Temperaturen des Beginns der Krystallisation und des eutektischen Haltepunktes sind in folgender Tabelle und in einem Diagramm zusammengestellt. Die Tabelle enthält aufserdem die von Gautier angegebenen Temperaturen des Beginns der Krystallisation, welche im Diagramm durch Kreise wiedergegeben sind.

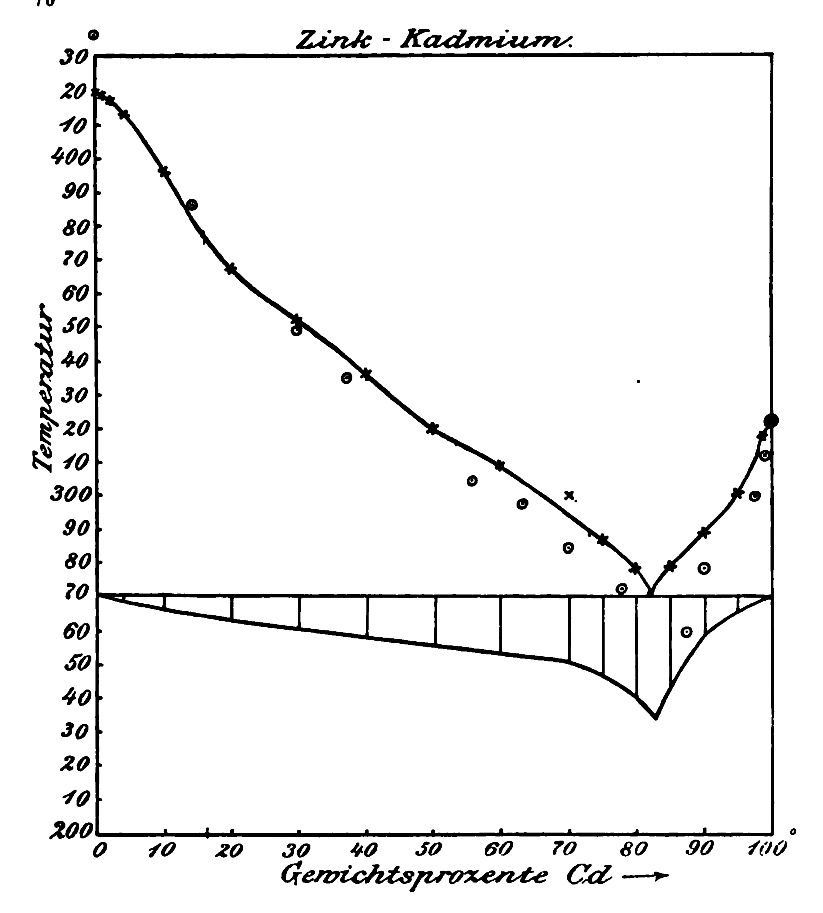
Tabelle.

Gewichts-°/₀ Cd	Temp. der prim. Aussch. in °	Eutektische Krystallisat. in °	Zeitdauer der eutekt. Krystallisation in Sek.	Gautier prim. Ausscheidung	
				°/₀ Cd	in °
0	419	—	—	0	433
1	418	270	5		
2	417	270	10		
4	413	271	20		
10	396	269	40		
20	368	269	70		
30	352	270	100	14.5	387
40	336	269	125	30	350
50	320	269	150	38	335
60	309	270	170	56	305
70	300	270	195	63.25	298
75	287	269	240	70	285
80	278	271	290	77.6	272
85	278	270	270	87.5	260
90	289	270	110	95	278
95	300	269	46	97.25	300
99	318	—	—	98.75	312
100	322	—	—	100	322

In den Legierungen mit 1 °/₀ Zink und 1 °/₀ Cadmium wurde thermisch die Andeutung einer eutektischen Krystallisation und bei der mikroskopischen Untersuchung eine geringe Menge Eutektikum gefunden. Es krystallisieren also aus den Zinkcadmiumlegierungen reines Zink und reines Cadmium, was auffallend ist, da die beiden Metalle sehr nahe miteinander verwandt sind.

Durch Vergröfserung der Abkühlungsgeschwindigkeit versuchte ich, übersättigte Mischkrystalle zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden dünne Schichten der Legierungen mit 1 °/₀ Zink und 1 °/₀ Cadmium in eine Form aus dünnem Blech gegossen, welche in einer Kältemischung von — 18° stand. Die mikroskopische Untersuchung dieser schnell gekühlten Legierungen ergab, dafs die primär ausgeschiedenen Krystalle von Zink und Cadmium bedeutend kleiner waren als bei

langsamer Abkühlung, die Anwesenheit von Eutektikum konnte aber deutlich erkannt werden. Es ist also nicht möglich, durch eine Vergröfserung der Abkühlungsgeschwindigkeit Zink-Cadmiummischkrystalle herzustellen, deren Konzentration 1 °/₀ Cadmium bzw. 1 °/₀ Zink überschreitet.



Die Mengenverhältnisse der primären Ausscheidung und des Eutektiktums auf den Schliffen entsprechen den Anforderungen des Diagramms, woraus hervorgeht, dafs beim Abkühlen der Legierungen bis auf Zimmertemperatur eine Umsetzung nicht mehr stattfindet.

Bei den Zink-Cadmiumlegierungen tritt der selten vorkommende Fall ein, dafs die beiden Metalle, obwohl in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen mischbar, keine Verbindung und keine Mischkrystalle bilden und als reine Metalle auskrystallisieren.

Die thermischen Resultate weichen wesentlich von den Angaben GAUTIERS ab, stimmen aber mit den von HEYCOCK und NEVILLE überein. GAUTIER gibt die eutektische Konzentration zu ungefähr 93 % Cd an, HEYCOCK und NEVILLE zu 82.4 % Cd, während dieselbe nach obigen Untersuchungen bei 82.6 % Cd liegt. Als Temperatur der eutektischen Krystallisation geben GAUTIER 250°, HEYCOCK und NEVILLE 264.50 an, während nach obigen Versuchen die eutektische Krystallisation bei 270° eintritt.

Herrn Prof. TAMMANN spreche ich für die Anleitung zu dieser Arbeit meinen besten Dank aus.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie, 6. August 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1907.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen.

LVI.

Über Antimon-Bleilegierungen.

Von

W. Gontermann.

Mit 2 Figuren im Text.

Über die Legierungen von Antimon und Blei liegen Untersuchungen vor von Charpy[1], Gautier,[2] Heycock und Neville,[3] Matthiessen[4] und Stead[5]. Die thermische und mikroskopische Untersuchung von Gautier und Charpy hatte ergeben, dafs Blei und Antimon sich flüssig in allen Verhältnissen mischen, aber keine Verbindung bilden, dafs also das Temperatur-Konzentrationsdiagramm der Blei-Antimonlegierungen aus zwei Kurven besteht, die sich im eutektischen Punkte schneiden und in den Schmelzpunkten der reinen Metalle endigen. Die Kurve des Leitvermögens nach der Konzentration von Matthiessen zeigt hingegen bei etwa 60 % Blei einen Knick, was die Bildung der Verbindung PbSb anzudeuten scheint. Da diese Ergebnisse im Widerspruch miteinander stehen, und da ferner die Frage nach der Bildung von Mischkrystallen bei geringem Antimongehalt einerseits und geringem Bleigehalt andererseits noch nicht entschieden ist, so habe ich die Untersuchung der Blei-Antimonlegierungen nach der Methode der thermischen Analyse[6] wiederholt.

---

[1] *Bull. Soc. d'Encour* [5] 2, 394 oder Contribution à l'étude des alliages 1896—1900, p. 131.

[2] *Bull. Soc. d Encour* [5] 1, 1293 oder Contribution à l'étude des alliages 1896—1900, p. 107.

[3] *Proc. Chem. Soc.* 6, 158; *Journ. Chem. Soc.* 61, 888.

[4] *Z. anorg Chem.* 51, 415; *Pogg. Ann.* 110. 190.

[5] *Journ. Soc. Chem. Industry* 16, 200 u. 505 oder *Centrbl.* 1897 I, 1178; 1897 II, 382.

[6] *Z. anorg. Chem.* 37, 303.

Tabelle.

% Pb	Temp. der primären Ausscheidung	Eutektische Temperatur 1	Eutektische Temperatur 2	Eutekt. Haltezeit in Sekunden: Teilhaltezeit 1	Teilhaltezeit 2	Gesamtzeit
1	633	—		—		—
10	608	250		—		35
20	585	250	244	40	20	60
30	552	248	242	35	40	70
40	520	245	241	50	45	95
50	491	252	248	40	75	115
60	439	249	245	50	85	135
70	373	247	242	120	45	165
80	303	246	241	145	35	180
85	258	247		—		235
87	—	246*		—		—
90	252	245		—		210
92	272	246		—		—
95	291	245		—		90
99	323	—		—		—
Arithmetisches Mittel:		247.4	244.8			

* Mit dem Quecksilberthermometer gemessen.

Die Legierungen wurden hergestellt durch Einwage der reinen Metalle. Alle Schmelzen wurden auf das gleiche Volumen von 2.5 ccm berechnet, und wogen zwischen 17 und 28.5 g. Die Schmelzung wurde in der schon früher in den Arbeiten dieses Institutes beschriebenen Weise ausgeführt.[1] Es wurde in einer Wasserstoffatmosphäre gearbeitet, um Oxydation zu vermeiden. Die Schmelzen wurden über den Schmelzpunkt des Antimons erhitzt (mit Ausnahme derer, die einen hohen Bleigehalt haben), gut durchgerührt und dann unter beständigem Rühren, solange dies möglich war, der Krystallisation überlassen. Die beigegebene Tabelle gibt die beobachteten Temperaturen der primären und sekundären Krystallisation und die Zeitdauer der letzteren; das Schmelzdiagramm Fig. 1 enthält aufserdem noch die Temperaturen des Beginnes der Krystallisation von Gautier, welche durch Kreise bezeichnet sind. Die Untersuchungen von Heycock und Neville beziehen sich nur auf geringe Antimongehalte (bis 4.6 Atomprozent) und sind wegen des kleinen Mafsstabes des Diagramms nicht eingetragen.

[1] S. z. B. *Z. anorg. Chem.* **44**, 120.

In bezug auf die Struktur der Legierungen sei auf die Photogramme von CHARPY verwiesen.[1] Bei den Schliffen zwischen 60 % Pb und 87 % Pb (der eutektischen Konzentration) zeigt sich eine starke Saigerung, so daſs man schon mit dem bloſsen Auge zwei deutlich voneinander getrennte Schichten unterscheiden kann, von

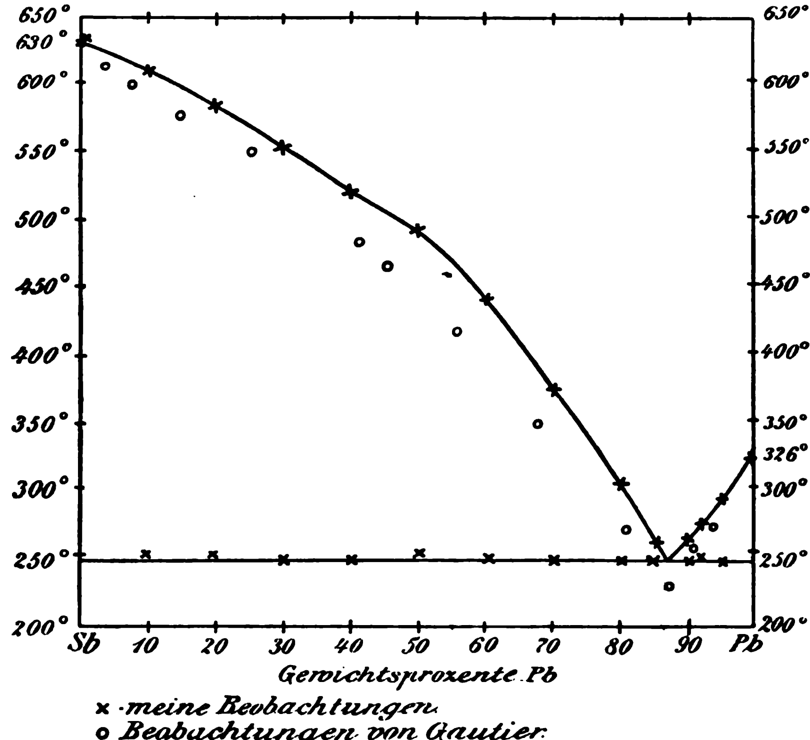


Fig. 1.

denen die untere aus Eutektikum, die obere aus primär ausgeschiedenen Antimonkrystallen, eingelagert in wenig Eutektikum, besteht. In der Legierung mit 85 % Blei ist nur eine dünne Schicht mit primär ausgeschiedenem Antimon vorhanden. Bei 70 % Blei nimmt das Eutektikum schätzungsweise die Hälfte der Schmelze, bei 60 % ein Viertel bis ein Fünftel derselben ein. Die Saigerung konnte durch Rühren nicht beseitigt werden. Ähnliche Angaben über die Saigerung macht STEAD in seinen oben zitierten Arbeiten.

Bei der eutektischen Krystallisation zeigte sich ein eigentüm-

[1] Contribution à l'étude des alliages 1896—1900, p. 131 oder *Bull. Soc. d'Encour* [5] 2, 394.

licher Verlauf der Abkühlung. Die Schmelzen mit primärer Antimonausscheidung hatten bei der eutektischen Temperatur nicht einen Haltepunkt, sondern deren zwei, die 4—6° auseinanderlagen. Diese Differenzierung war am ausgeprägtesten bei den Schmelzen mit 50 bis 70 % Blei. Im Diagramm, Fig. 2 *a*, ist in Abhängigkeit von der

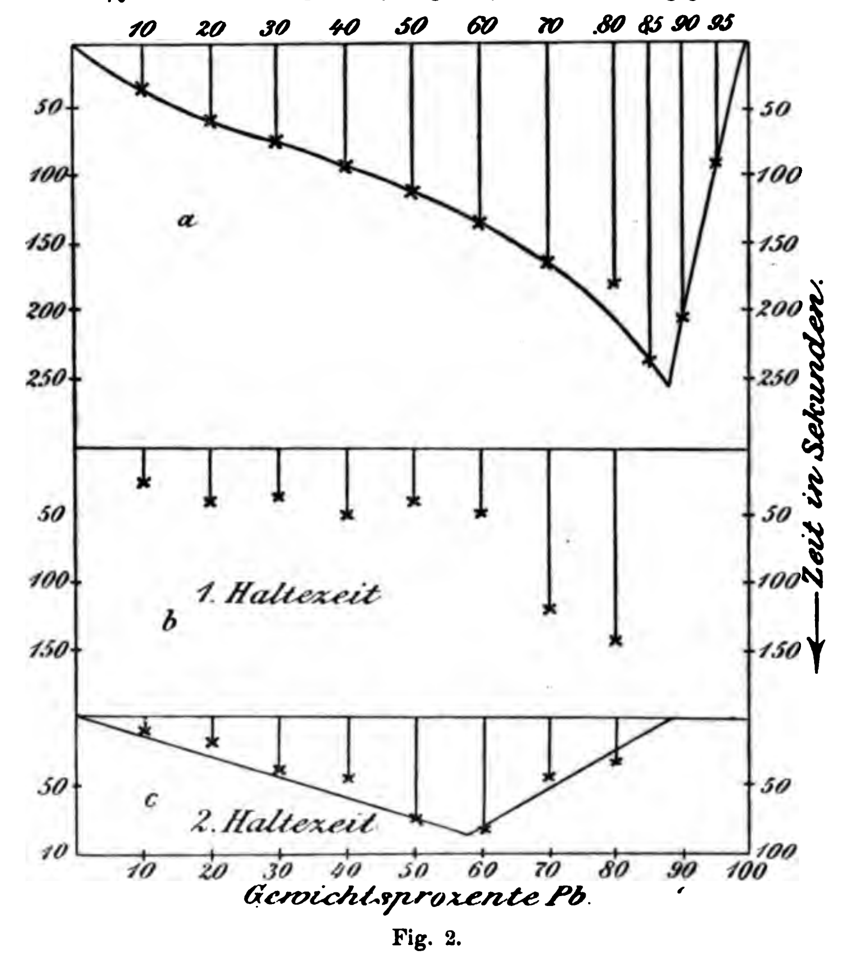


Fig. 2.

Konzentration die Summe beider Haltezeiten dargestellt; in Fig. 2 *b* ist dieselbe Abhängigkeit der oberen eutektischen Teilhaltezeiten und in Fig. 2 *c* diejenige der unteren eutektischen Teilhaltezeiten von der Konzentration wiedergegeben. Wie man sieht, haben die Gesamthaltezeiten ihr Maximum bei der eutektischen Konzentration, und die unteren Teilhaltezeiten haben ein Maximum bei etwa 60 % Blei. Wenn der erste Haltepunkt durch Bildung einer Verbindung

aus Antimon und einer Schmelze, deren Zusammensetzung sich von der der eutektischen Schmelze praktisch nicht unterscheidet, bedingt wäre, so müfste die Zeitdauer der zweiten Haltepunkte bei der eutektischen Konzentration doch ein Maximum aufweisen, was, wie aus Fig. 2*c* zu ersehen ist, nicht der Fall ist. Denn hier nimmt von 60 % Blei mit steigendem Bleigehalt die Zeitdauer der zweiten Haltepunkte zuerst ab, verschwindet dann im eutektischen Punkt, und würde, wenn man die Zeitdauer der Haltepunkte in den bleireicheren Schmelzen zum zweiten Haltepunkt gehörig betrachtet, von der eutektischen Konzentration mit steigendem Bleigehalt sogar sprungweise wachsen. Andererseits kann man aber auch die Zeitdauer der zweiten Haltepunkte nicht mit einer Reaktion zwischen Antimon und Blei im festen Zustand in Übereinstimmung bringen, denn erstens würde dann das Maximum der Zeitdauer der ersten Haltepunkte bei Hinzuziehung der Haltezeiten der Schmelzen, die mehr Blei als das Eutektikum enthalten, von der eutektischen Konzentration zu höherem Bleigehalt verschoben werden, und zweitens würde die betreffende Reaktion nicht der Änderung der zweiten Haltezeiten mit der Konzentration entsprechen, denn diese verschwinden bei etwa 90 % Blei. Infolgedessen könnte nur ein Pb-reicher, etwa 10 % Sb-haltiger Mischkrystall mit Antimon zu einer Verbindung zusammentreten. Da aber die eutektische Haltezeit erst beim reinen Blei verschwindet, so ist die Bildung eines solchen Mischkrystalles ausgeschlossen.

Aufserdem wurde untersucht, ob sich nicht bei höherer Temperatur langsam eine Verbindung aus Antimon und Blei bildet. Es wurden zu diesem Zwecke Schmelzen mit 72.1, 63.3, 60.50 und 40 % Pb 6—11 Stunden bei 600—650° exponiert, in 5 Minuten auf 250° gekühlt und dann der langsamen Krystallisation überlassen. Doch zeigten die Schmelzen keine Abweichung von den normal behandelten, weder im Vorgang der Abkühlung, noch in ihrer Struktur. Neunstündiges Exponieren bei 230—240° ergab bei einer Legierung mit 60 % Blei ebenfalls keine Änderung der Struktur, so dafs auch eine Reaktion im festen Zustande ausgeschlossen ist.

Die Vermutung, Wasserstoff könne die Form der Abkühlungskurven bedingt haben, wurde dadurch ausgeschlossen, dafs auch bei der Schmelzung und Krystallisation im Stickstoffstrom dieselbe Differenzierung der eutektischen Haltezeit eintrat.

Dafs eine solche Differenzierung des Haltepunktes wirklich vorhanden ist, wurde auch durch Beobachtung mit einem Quecksilber-

thermometer mit Stickstoffüllung bestätigt. Zu diesem Zwecke wurden Legierungen von je 60 g mit 72.1, 63.3, 60, 50 und 40% Blei geschmolzen, auf 250° abgekühlt, das Thermometer zentral in dieselben eingeführt, die Schmelzen wieder auf 280—300° erwärmt, und dann ihre Abkühlungskurven bestimmt. Dabei wurde entweder gefunden, dafs der eine zu erwartende eutektische Haltepunkt deutlich aus zwei voneinander verschiedenen bestand, bei denen die Temperatur sich konstant erhielt, oder dafs ein Krystallisationsintervall mit einem mehr oder weniger deutlich ausgesprochenen Knicke innerhalb des Intervalles sich gebildet hatte. Da die Differenzierung des Haltepunktes sich jedenfalls nicht auf die Bildung einer Verbindung zurückführen läfst, und da ferner die Abnormität nur in den Schmelzen mit primärer Antimonausscheidung stattfindet, so könnte man die Erscheinung vielleicht folgendermafsen erklären: Die Löslichkeit von grofsen Krystallen ist kleiner als die Löslichkeit von kleinen Krystallen; infolgedessen werden grofse Antimonkrystalle mit ihrer Schmelze und Bleikrystallen bei einer etwas höheren Temperatur im Gleichgewicht sein als kleine Antimonkrystalle mit ihrer Schmelze und mit Bleikrystallen. Es kann also die eutektische Temperatur, bei der Antimon anfangs an grofsen Antimonkrystallen krystallisiert, von der, bei welcher Antimon späterhin an kleinen Antimonkrystallen krystallisiert, eine verschiedene sein, und wenn das eintritt, so mufs die erste Temperatur höher liegen als die zweite. Leider ist es nicht möglich durch Löslichkeitsbestimmungen von grofsen und kleinen Antimonkrystallen den quantitativen Erweis für die Zulässigkeit dieser Hypothese zu erbringen.

Da bei der mikroskopischen Untersuchung in den Blei-Antimonlegierungen, wenn dieselben in Glasröhren geschmolzen und dabei mit keinen anderen Metallen in Berührung gekommen sind, nur Antimon und Blei gefunden werden, so kann ich das Resultat von CHARPY und GAUTIER bestätigen, dafs nämlich Blei und Antimon sich im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen mischen. Ferner ergab sich, dafs aus diesen Schmelzen praktisch reines Blei und Antimon ausscheiden, denn in den Legierungen mit 1% Sb und mit 1% Pb konnten, obwohl auf ihren Abkühlungskurven keine eutektischen Haltepunkte mehr sichtbar waren, mikroskopisch die Gegenwart von Eutektikum sehr deutlich erkannt werden. Es stimmt das mit der Angabe von STEAD, welcher im Rückstande der mit verdünnter Salpetersäure behandelten Legierungen nur 0.2 % Pb

fand, überein. Dem von MATTHIESSEN auf der Kurve der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Zusammensetzung gefundenen Knickpunkte bei etwa 60 % Blei entspricht jedenfalls keine Verbindung. Abweichungen vom geradlinigen Verlauf der Leitfähigkeitskurve können bei diesem Metallpaar natürlich sehr leicht wegen der hier ganz ungewöhnlich starken Saigerung auftreten.

Zum Schlufs möchte ich mir erlauben, Herrn Professor TAMMANN für seinen wertvollen Rat und Beistand meinen besten Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität, 8. Aug. 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1907.

Über den Zustand der Chromate und Bichromate in wässerigen Lösungen.

Von

JOHN LUNDBERG.

Mehrere Forscher haben es versucht nach verschiedenen Methoden die Frage nach dem Zustande der Chromate und Bichromate in wässerigen Lösungen zu entscheiden, doch haben diese Versuche noch an kein definitives Resultat geführt. So würde nach ABEGG und COX[1] in einer Lösung von Kaliumbichromat das Gleichgewicht

$$Cr_2O_7'' \rightleftarrows CrO_4'' + CrO_3$$

bestehen, wobei schon für eine Verdünnung von 0.1 g mol. Bichromat im Liter 0.99 % dissoziiert waren, also nur eine sehr kleine Menge Cr_2O_7''-ionen in der Lösung vorhanden wäre. Nach SAND und KAESTLE[2] ist das Gleichgewicht dagegen

$$Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2\,CrO_4'' + 2\,H^{\cdot},$$

für welche sie die Gleichgewichtskonstante bei 25° zu

$$\frac{[CrO_4'']^2 \cdot [H^{\cdot}]^2}{[Cr_2O_7'']} = 1.5 \cdot 10^{-13}$$

angeben (die eingeklammerten Formeln bedeuten hier wie auch im folgenden die Konzentrationen der fraglichen Stoffe). Auch SPITALSKY gelangt[3] zum Resultat, dafs eine Lösung von Kaliumbichromat der Hauptsache nach die Ionen $2\,K^{\cdot}$ und Cr_2O_7'' enthalte. Um eventuell einen Beitrag zur Lösung dieser Frage liefern zu können, habe ich, auf Veranlassung von Professor LOVÉN, teils die Hydrolyse des

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 48, 725.

[2] *Z. anorg. Chem.* 52, 101.

[3] *Z. anorg. Chem.* 53, 184.

Kaliummonochromats untersucht, teils Messungen über das Leitvermögen des Kaliumbichromats ausgeführt. Die Untersuchungen über die Hydrolyse sind nach der von SHIELDS[1] angewandten Methode ausgeführt, also durch Beobachtung der Geschwindigkeit, womit eine Lösung von Äthylacetat von einer solchen von Kaliumchromat verseift wird.

Um die Menge des hierbei gebildeten Bichromats zu bestimmen, habe ich ein von Professor LOVÉN empfohlenes Verfahren benutzt. Fügt man zu einer Lösung von Kaliumbichromat eine solche von Bariumnitrat, so fällt neutrales Bariumchromat aus, und die Lösung enthält Salpetersäure:

$$K_2Cr_2O_7 + 2\,Ba(NO_3)_2 + H_2O \rightleftarrows 2\,BaCrO_4 + 2\,KNO_3 + 2\,HNO_3\,.$$

Die Reaktion ist keine vollständige; sie wird das erst, wenn die entstandene Säure durch eine Basis neutralisiert wird:

$$K_2Cr_2O_7 + Ba(NO_3)_2 + Ba(OH)_2 = 2\,BaCrO_4 + 2\,KNO_3 + H_2O.$$

Ist Bariumnitrat in hinreichender Menge vorhanden, so kann man also, durch Titrieren der entstehenden Säure mit einem Alkali, die ursprünglich in der Lösung enthaltene Bichromatmenge bestimmen. Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen habe ich den Titer einer Barytlösung zuerst mittels Bernsteinsäure, dann mittels Kaliumbichromat bestimmt. Der Umschlag wird zwar durch die gelbe Bariumchromatfällung etwas verwischt, doch habe ich gut übereinstimmende Resultate erhalten, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist. Die unter „Bichromat" aufgeführten Gewichtsmengen $K_2Cr_2O_7$ wurden in je 25 cm Wasser gelöst, wonach aus einer Bürette die $Ba(NO_3)_2$-Lösung zugefügt wurde. Die Konzentration dieser Lösung war so gewählt, dafs ca. 4 ccm derselben die für 0.1 g Bichromat berechnete Menge Bariumsalz enthielten. Unter $Ba(OH)_2$ sind die zur Neutralisation der so erhaltenen Gemenge nötigen Barytmengen aufgeführt, die letzte Kolumne enthält die hieraus berechneten Werte der Normalität dieser Lösung:

Bichromat g	$Ba(NO_3)_2$-Lösung ccm $c:a$	$Ba(OH)_2$ ccm	Normalität
0.1031	4	7.18	0.0975
0.1277	8	8.86	0.0979
0.0992	12	6.89	0.0978
0.1205	16	8.41	0.0973
0.0989	20	6.92	0.0970

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 12, 167.

Die Normalität der Barytlösung war durch Titrieren mit Bernsteinsäure zu 0.0978 gefunden worden. Es scheint somit nützlich zwei- bis dreimal die berechnete Menge des Bariumsalzes zu nehmen.

Die Hydrolyse des Kaliummonochromats kann man sich nach einer der folgenden Gleichungen denken:

$$K_2CrO_4 + H_2O = KHCrO_4 + KOH, \quad (1)$$

oder, wenn nur die wirksamen Ionen berücksichtigt werden:

$$CrO_4'' + H_2O = HCrO_4' + OH'$$

oder auch

$$2\,K_2CrO_4 + H_2O = K_2Cr_2O_7 + 2\,KOH, \text{ bzw.} \quad (2)$$
$$2\,CrO_4'' + H_2O = Cr_2O_7'' + 2\,OH' \cdot$$

Bezeichnet man die Konzentration des Esters mit C, so wird beiderfalls die Gleichung, welche die Reaktionsgeschwindigkeit angibt

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot C \cdot [OH'],$$

worin k den spezifischen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Verseifung mittels Kalihydrat, und x die Estermenge, die zur Zeit t umgewandelt worden ist, bedeuten. Die Berechnung der Gröſse [OH'] wird dagegen davon abhängig, ob man von der Gleichung (1) oder (2) ausgeht.

(1) gibt die Gleichgewichtsgleichung:

$$\frac{[HCrO_4'] \times [OH']}{[CrO_4'']} = K_1 \cdot$$

Nennt man die Konzentration des Chromats C_1, hat man $[CrO_4''] = C_1$. Ist weiter a die zu Anfang vorhandene Menge Acetat (von der geringen Acidität der Esterlösung und einen kleinen Gehalt an Bichromat der Chromatlösung herrührend), so hat man $[HCrO_4'] = a + x$. Es wird also:

$$[OH'] = K_1 \cdot \frac{C_1}{a + x},$$

und

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot K_1 \cdot \frac{C\,C_1}{a + x}.$$

Wie aus den folgenden Tabellen ersichtlich, ist x stets gegen C und C_1 so klein, daſs man diese die ganze Zeit als konstant setzen

kann. Die Differentialevakuation geht dann in die folgende, integrierte, über:

$$\frac{(a+x)^2}{2} - \frac{a^2}{2} = k \cdot K_1 \cdot CC_1 \cdot (t - t_0) \cdot$$

Es ist dies dieselbe Formel, die SHIELDS für die Hydrolyse des Natriumacetats benutzt.

Ekvation (2) gibt in derselben Weise:

$$\frac{\sqrt{[Cr_2O_7'']} \times [OH']}{[CrO_4'']} = K_2 \cdot$$

Hier ist $[CrO_4''] = C_1$, $[Cr_2O_7''] = \frac{a+x}{2}$, also

$$[OH'] = K_2 \cdot \frac{C_1}{\sqrt{\frac{1}{2}(a+x)}},$$

und

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot K_2 \cdot \frac{CC_1}{\sqrt{\frac{1}{2}(a+x)}},$$

oder integriert

$$\frac{(a+x)^{3/2}}{3/2} - \frac{a^{3/2}}{3/2} = k \cdot K_2 \cdot CC_1 \cdot \sqrt{2}(t - t_0) \cdot$$

Um $a + x$ zu bestimmen wurden von Zeit zu Zeit je 25 ccm des Reaktionsgemisches in einem Überschuſs an Bariumnitrat einpipettiert. Hierbei kann man sich eine der folgenden Reaktionen als stattfindend denken:

$$K_2CrO_4 + CH_3.COOC_2H_5 + H_2O = C_2H_5OH + KHCrO_4 + CH_3.COOK$$

$$KHCrO_4 + Ba(NO_3)_2 = BaCrO_4 + KNO_3 + HNO, \qquad (1)$$

also $[HCrO_4'] = [HNO_3] = a + x$,

oder

$$2K_2CrO_4 + 2CH_3.COOC_2H_5 + H_2O = 2C_2H_5OH + K_2Cr_2O_7 + 2CH_3.$$
$$COOK, K_2Cr_2O_7 + 2Ba(NO_3)_2 + H_2O = 2BaCrO_4 + 2KNO_3 + 2HNO_3 \qquad (2)$$

und es wird

$$[Cr_2O_7''] = \frac{[HNO_3]}{2} = \frac{a+x}{2}.$$

Zum Titrieren der freien Säure wurde eine 0.0516-norm. Barytlösung verwendet. Um den Gehalt der ursprünglichen Lösungen an CrO_4'', also C_1, zu bestimmen, wurde zuerst alles Chrom jodometrisch und dann der Gehalt an Bichromat, wie oben angegeben,

bestimmt. Nennt man die Molarität der Lösung auf Gesamtchromsäure bezogen m_1, diejenige auf $K_2Cr_2O_7$ bezogen m_2, erhält man den Gehalt an CrO_4''

$$C_1 = m_1 - 2m_2 .$$

C wird dadurch bestimmt, dafs man die Menge Barytlösung mifst, die zur Neutralisation von 25 ccm des ursprünglichen Gemisches und Verseifung des darin enthaltenen Esters gebraucht wird. Dies ist dieselbe Menge die zur Neutralisation von 25 ccm des Gemisches nach völliger Verseifung durch das Bichromat, das heifst nach unendlicher Zeit, verbraucht werden würde. Wird sie mit v_∞, die zur Neutralisation des ursprünglichen Gemisches mit v_0 bezeichnet, so ist

$$C = \frac{0.0516}{25}(v_\infty - v_0) .$$

Das Chromat sowie der Ester waren von der Firma Kahlbaum. Der Ester wurde mehrmals mit Wasser geschüttelt, bis die abgetrennte Lösung keine saure Reaktion mehr zeigte. Durch Stehen wurden die neutralen Lösungen des Esters immer ein wenig verseift; die so entstandene kleine Säuremenge ist wie aus den obigen Formeln ersichtlich, leicht mit in der Rechnung zu bringen.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, dafs vorgewärmte Mengen Ester- und Chromatlösung durch Pipetten abgemessen und in 50 ccm Erlenmeyer-Kölbchen, die bis an den Hals im Wasser des Thermostaten gesenkt waren, gemischt wurden. Die Mengen waren stets so gewählt, dafs die Kölbchen fast völlig gefüllt wurden, um die Abdunstung des Esters bis auf ein Minimum zu bringen. Dann wurden die Kölbchen mit gut schliefsenden Kautschukpfropfen verschlossen. Nach Verlauf gemessener Zeiten wurden den Kolben je 25 ccm entnommen und wie oben angegeben verfahren.

Die Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten. Die Temperatur war in allen Versuchsreihen 25°. ϑ bedeutet die Zeit in halben Stunden, v das Volum der Barytlösung in ccm, das zur Neutralisation von je 25 ccm des Reaktionsgemisches gebraucht wurde.

Die Konstante k ist nach Reicher[1] zu 6.37 bei 25° berechnet worden.

[1] *Lieb. Ann.* **232**, 103.

I. $C = 0.03135$, $C_1 = 0.2377$.

ϑ	v	K_1	K_2
0	1.32		
2	1.40	$1.680 \cdot 10^{-7}$	$2.173 \cdot 10^{-6}$
4	1.47	1.567	2.057
6	1.54	1.571	2.038
8	1.61	1.589	2.041
12	1.66	1.264	1.609
16	1.86	1.606	1.979
∞	16.51		
	Mittel:	1.538	1.983

II. $C = 0.03406$, $C_1 = 0.2021$.

ϑ	v	K_1	K_2
0	0.80		
2	0.84	[$0.534 \cdot 10^{-7}$]	[$0.907 \cdot 10^{-6}$]
6	1.00	0.972	1.591
11	1.17	1.078	1.680
14	1.31	1.245	1.880
18	1.39	1.162	1.723
25	1.54	1.122	1.606
32	1.69	1.121	1.555
∞	17.30		
	Mittel:	1.116	1.673

III. $C = 0.03381$, $C_1 = 0.1302$.

ϑ	v	K_1	K_2
0	0.86		
2	0.97	[$2.545 \cdot 10^{-7}$]	[$4.125 \cdot 10^{-6}$]
8	1.06	1.216	1.925
12	1.16	1.279	1.975
16	1.19	1.070	1.642
24	1.29	0.975	1.460
30	1.42	1.077	1.566
∞	17.25		
	Mittel:	1.123	1.714

IV. $C = 0.03355$, $C_1 = 0.1039$.

ϑ	v	K_1	K_2
0	0.95		
4	1.04	$1.431 \cdot 10^{-7}$	$2.240 \cdot 10^{-6}$
6	1.09	1.519	2.345
8	1.13	1.495	2.281
12	1.18	1.303	1.969
16	1.23	1.219	1.817
∞	17.21		
	Mittel:	1.393	2.130

V. $C = 0.03114$, $C_1 = 0.04751$.

ϑ	v	K_1	K_2
0	1.43		
8	1.51	[$2.213 \cdot 10^{-7}$]	[$2.853 \cdot 10^{-6}$]
18	1.58	1.888	2.397
30	1.65	1.703	2.132
38	1.69	1.608	2.004
48	1.73	1.488	1.844
56	1.82	1.705	2.083
∞	16.52		
		Mittel: 1.678	2.092

VI. $C = 0.01364$, $C_1 = 0.2086$.

ϑ	v	K_1	K_2
0	0.57		
4	0.67	$1.214 \cdot 10^{-7}$	$2.398 \cdot 10^{-6}$
6	0.72	1.260	2.453
8	0.77	1.312	2.500
12	0.88	1.466	2.688
16	0.94	1.369	2.444
24	1.12	1.516	2.558
30	1.20	1.456	2.396
∞	7.18		
		Mittel: 1.370	2.490

Totaler Mittelwert aller 34 Beobachtungen:

$$K_1 = 1.368 \cdot 10^{-7}, \quad K_2 = 2.031 \cdot 10^{-6}.$$

Wie ersichtlich sind die Variationen der Konstanten ziemlich grofs. Dies ist aber dadurch erklärlich, dafs sie aus Differenzen zweier Gröfsen erhalten worden sind, welche beide nicht ohne erhebliche Fehler sein können, da einerseits die verbrauchten Barytmengen sehr klein sind, andererseits der Umschlag beim Titrieren, wie schon oben gesagt, nicht ganz scharf ist. Die Hoffnung, hieraus bestimmen zu können, welcher der Formeln 1. oder 2. man den Vortritt geben mufs, wurde somit vereitelt, denn die Fehler sind für K und K_2 ungefähr gleich grofs.

Es scheint, als ob die Ostwaldsche Valenzregel ein Mittel gebe, diese Frage zu beantworten, nämlich durch Messen der Leitfähigkeit des Kaliumbichromats. Solche Messungen sind von Walden[1] ausgeführt worden. Ich habe sie mittlerweile wiederholt, und bin dabei zu Werten gelangt, die sich etwas von denjenigen Waldens

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 1, 547.

unterscheiden. In der Tabelle bedeuten: v die Verdünnung in Litern, bezogen auf ein Grammäquivalent des Salzes, μ_1 und μ_2 zwei unabhängig bestimmte Werte des äquivalenten Leitvermögens, μ den Mittelwert. Die Kapazität des Gefäßes wurde durch eine $^1/_{50}$ norm. KCl-Lösung bestimmt, deren spezifisches Leitvermögen gleich $2.678 \cdot 10^{-3}$ gesetzt wurde. Unter μ_W sind die von WALDEN gefundenen Werte, mit 1.065 multipliziert, eingezeichnet.

v	μ_1	μ_2	μ	μ_W
32	119.4	119.5	119.5	119.2
64	125.2	124.8	125.0	124.3
128	126.8	126.9	126.9	125.4
256	127.8	127.8	127.8	125.9
512	129.1	129.4	129.3	126.6
1024	132.3	132.2	132.3	129.5

Die Lösungen sind, mit einer einzigen Ausnahme (μ_1 für $v = 128$) durch unabhängige Abwägungen, nicht durch sukzessive Verdünnungen, bereitet. Für die Leitfähigkeit des Wassers, 2×10^{-6}, ist keine Korrektur angebracht.

Will man die OSTWALDsche Valenzregel als gültig anerkennen,[1] sollte hiernach die wässerige Kaliumbichromatlösung, wenigstens der Hauptsache nach einwertige Anionen, $HCrO_4'$ enthalten. Auch diese sind dann, in sehr geringem Grade aber, in die Ionen $H^{\cdot}$ und CrO_4'' dissoziiert.

Es lassen sich jetzt die Konzentrationen der OH'-Ionen einer Kaliumonochromatlösung, bzw. diejenige der $H^{\cdot}$-Ionen einer Kaliumbichromatlösung berechnen. Man hat

$$\frac{[HCrO_4'] \times [OH']}{[CrO_4'']} = 1.368 \cdot 10^{-7}. \qquad \text{(a)}$$

Also in einer 0.1-norm. Kaliummonochromatlösung

$$[OH'] = \sqrt{1.368 \cdot 10^{-7} \cdot 0.1} = 0.000117,$$

das heißt 0.012 % der Salzmenge hydrolysiert.

Für die weitere Dissoziation des Ions $HCrO_4'$, hat man

$$HCrO_4' = H^{\cdot} + CrO_4'',$$

also

$$\frac{[H^{\cdot}] \times [CrO_4'']}{[HCrO_4']} = K, \qquad \text{(b)}$$

[1] Es scheint merkwürdigerweise als ob OSTWALD selbst dies hier nicht tun wolle.

und durch Multiplikation von (a) und (b):

$$1.368 \cdot 10^{-7} \cdot K = [H^{\cdot}] \times [OH'] = 1.21 \cdot 10^{-14},$$

und hieraus $K = 8.85 \cdot 10^{-8}$, also die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration in einer 0.1-äquivalentnormalen Kaliumbichromatlösung

$$[H^{\cdot}] = \sqrt{0.1 \cdot 8.85 \cdot 10^{-8}} = 0.000094,$$

also 0.094% der Salzmenge im Sinne der Gleichung $HCrO_4' = H^{\cdot} + CrO_4''$ gespalten.

Nimmt man aber für die Hydrolyse des Monochromats die Gleichung (2), so wird

$$\frac{[Cr_2O_7''] \times [OH']^2}{[CrO_4'']^2} = (2.031)^2 \cdot 10^{-12},$$

also in einer 0.1-m. K_2CrO_4-Lösung

$$[OH'] = 0.000044,$$

das heifst 0.044% hydrolysiert.

Um die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration der Bichromatlösung zu berechnen, hat man

$$Cr_2O_7'' + H_2O = 2\,CrO_4'' + 2\,H^{\cdot},$$

woraus

$$\frac{[H^{\cdot}]^2 \times [CrO_4'']^2}{[Cr_2O_7'']} = K,$$

und durch Multiplikation wie oben:

$$(2.031)^2 \cdot 10^{-12} \cdot K = (1.21)^2 \cdot 10^{-28},$$

und

$$K = 3.54 \cdot 10^{-17},$$

also in einer 0.1-äquivalentnormalen Kaliumbichromatlösung:

$$[H^{\cdot}] = \sqrt[4]{0.05 \cdot 3.54 \cdot 10^{-17}} = 0.000036,$$

das heifst 0.072% hydrolytisch gespalten.

Nach dem von SAND und KAESTLE (s. o.) gefundenem Werte für die Gleichgewichtskonstante $\frac{[H^{\cdot}]^2 \cdot [CrO_4'']^2}{[Cr_2O_7'']}$ berechnet sich diese Konzentration zu

$$[H^{\cdot}] = 0.00029.$$

Das Manuskript für diese Mitteilung war schon fertig, als eine Abhandlung von SPITALSKY[1] erschien, in welcher er über seine Untersuchungen über die Wasserstoffionkonzentration in Lösungen von Chromsäure und Chromaten berichtet. Aus seinen Resultaten zieht er unter anderen die Folgerung, es seien in einer Lösung von Kaliumbichromat der Hauptsache nach die Ionen 2 $K^{\cdot}$ und CrO_7'' vorhanden. Zu einem kleinen Teile trete aber auch eine den Gleichungen

$$Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4'' + 2H^{\cdot}$$
$$H^{\cdot} + CrO_4'' \rightleftarrows HCrO_4'$$

entsprechendes Gleichgewicht ein, welches die Gegenwart der $H^{\cdot}$-Ionen in den Bichromatlösungen erkläre; doch waren nach ihm $HCrO_4'$-Ionen nur in sehr kleiner Menge vorhanden.

Die von SPITALSKY gewonnenen Resultate lassen sich aber einwandsfreier dadurch erklären, dafs man in einer Kaliumbichromatlösung der Hauptsache nach die Ionen $K^{\cdot}$ und $HCrO_4'$ annimmt, von welchen die letzteren zu einem kleinen Teile in $H^{\cdot}$- und CrO_4''-Ionen dissoziiert sind.

Hierauf deuten besonders die Bestimmungen von n in der Gleichung $[H^{\cdot}]^n = k \cdot [Cr]$, wo [Cr] die Gesamtchromkonzentration bedeutet.[2] SPITALSKY hat für n Werte gefunden, die mit steigender Verdünnung sich 2 nähern. Es ist dies der Wert, der erhalten wird, wenn man von der Gleichung:

$$HCrO_4' \rightleftarrows H^{\cdot} + CrO_4''$$

ausgeht, während

$$Cr_2O_7'' + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4'' + 2H^{\cdot}$$

$n = 4$ fordert.

Der wichtigste Grund für die Annahme der Ionen 2 $K^{\cdot}$ und Cr_2O_7'' wäre dann der Umstand, dafs die $H^{\cdot}$-Ionkonzentration der Kaliumbichromatlösungen nicht von der Verdünnung unabhängig ist.[3] NOYES[4] hat für saure Salze die Formel:

$$c \cdot k = \frac{(k + m)\,H^2}{m}$$

aufgestellt, wo k der primäre, c der sekundäre Dissoziationskonstant die dem Salze entsprechende Säure, H die Wasserstoffionkonzentration

[1] *Z. anorg. Chem.* **54**, 265.
[2] l. c. Tabelle 9, S. 296.
[3] l. c. S. 298.
[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **11**, 495.

und m die Konzentration des Salzes bedeuten. Wäre k gegen m verschwindend, so hätte man

$$c \cdot k = H^2,$$

d. h. H konstant, wie SPITALSKY hervorhebt. Diese Voraussetzung trifft aber bei der Chromsäure nicht zu. Denn hier muſs man k als sehr groſs, c aber als sehr klein ansehen. Bei kleinen Konzentrationen des Bichromats wäre es dagegen möglich m gegen k zu versäumen und also mit der Formel $c = \frac{H^2}{m}$ zu rechnen. Versucht man diese Formel für die gröſseren Verdünnungen der Tabelle 9 der SPITALSKYschen Abhandlung anzuwenden, erhält man:

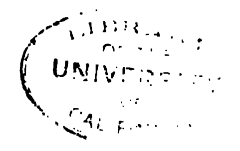
$c_{K_2Cr_2O_7}$	m	H	c
0.0604	0.1208	0.000188	$2.93 \cdot 10^{-7}$
0.0482	0.0964	0.000170	3.00
0.0302	0.0604	0.000127	2.67
0.0169	0.0338	0.000095	2.67

also eine gute Übereinstimmung.

Es scheint also, als ob die Frage nach dem Zustande der Chromate und Bichromate in wässerigen Lösungen noch nicht erledigt sei. Ich hege die Hoffnung durch erneutes Angreifen der Frage noch einige Beiträge zu ihrer Lösung geben zu können.

Lund, Universitätslaboratorium, August 1907.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. September 1907.



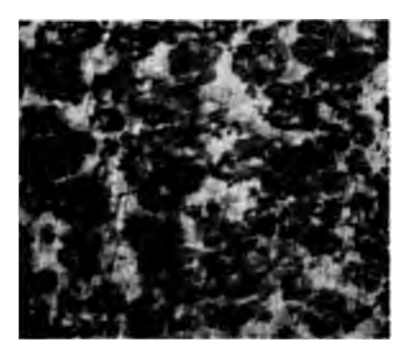


Fig. 1.
)urch Zusammenschmelzen der Metalle
/₀ Mo, 90 % Fe. Geätzt mit 5 % NO_3H.
68fache Vergrößerung.

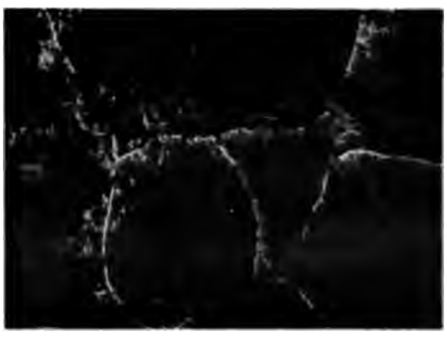


Fig. 2.
Aluminothermisch dargestellt
10 % Mo, 90 % Fe. Geätzt mit verd. HNO_3.
70fache Vergrößerung.

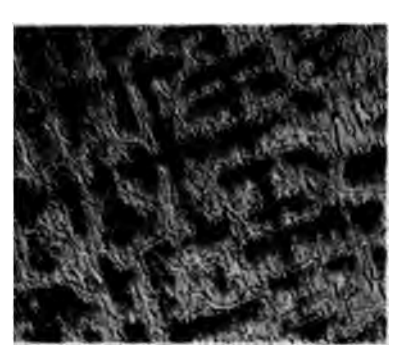


Fig. 3.
)urch Zusammenschmelzen der Metalle
Mo, 80 % Fe. Geätzt mit Königswasser.
80fache Vergrößerung.



Fig. 4.
Aluminothermisch hergestellt
20 % Mo, 80 % Fe. Geätzt mit Königswasser.
80fache Vergrößerung.

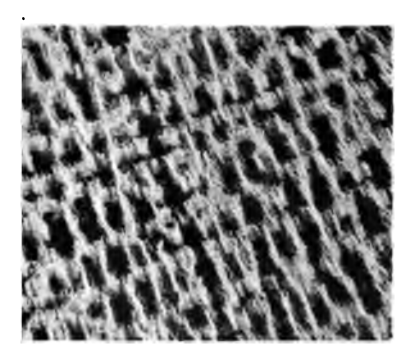


Fig. 5.
)urch Zusammenschmelzen der Metalle
Mo, 75 % Fe. Geätzt mit Königswasser.
80fache Vergrößerung.

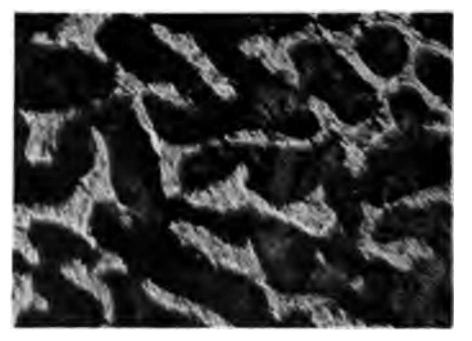


Fig. 6.
Durch Zusammenschmelzen der Metalle
30 % Mo, 70 % Mo. 2 Stunden auf 1200° erhitzt.
Geätzt mit Königswasser. 80fache Vergrößerung.

. Tammann.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).



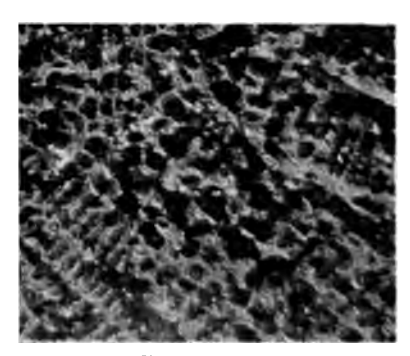


Fig. 7.
Durch Zusammenschmelzen der Metalle
Mo, 65% Fe. Geätzt mit Königswasser.
80fache Vergrößerung.

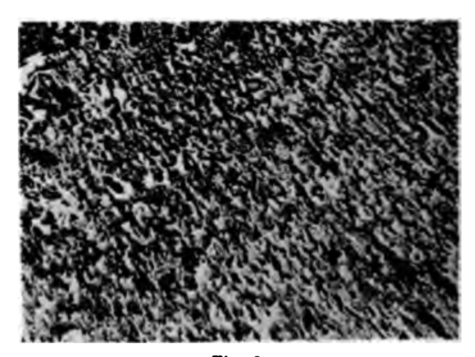


Fig. 8.
Durch Zusammenschmelzen der Metalle
42,5% Mo, 57,5% Fe. Geätzt mit Königswasser.
80fache Vergrößerung.

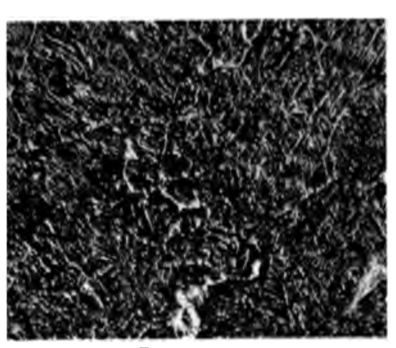


Fig. 9.
Aluminothermisch hergestellt
% Mo, 66,7% Fe. Geätzt mit Königswasser.
80fache Vergrößerung.



Fig. 10.
Aluminothermisch hergestellt
32,7% Mo, 66,7% Fe; umgeschmolzen.
Geätzt mit Königswasser. 80fache Vergrößerung.



Fig. 11.
Aluminothermisch hergestellt
% Mo, 56% Fe. Geätzt mit Königswasser.
80fache Vergrößerung.

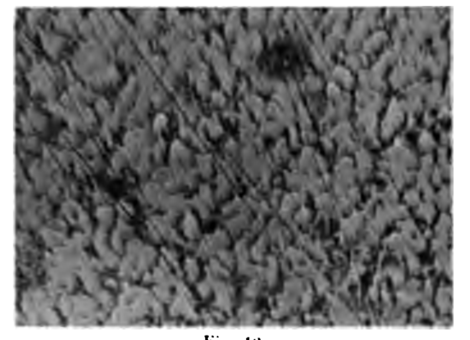


Fig. 12.
Aluminothermisch hergestellt
44,1% Mo, 56% Fe; umgeschmolzen.
Geätzt mit Königswasser. 80fache Vergrößerung.

Tammann.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig.
Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).



Fig. 13.
Durch Zusammenschmelzen der Metalle
41 % Mo, 56 % Fe. Geätzt mit 20 % NO_3H.
68fache Vergrößerung.

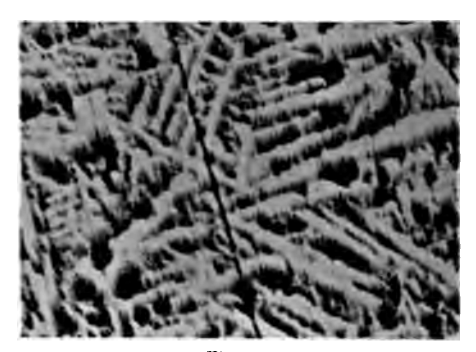


Fig. 14.
Durch Zusammenschmelzen der Metalle
53 % Mo, 47 % Fe. Geätzt mit Königswasser.
80fache Vergrößerung.

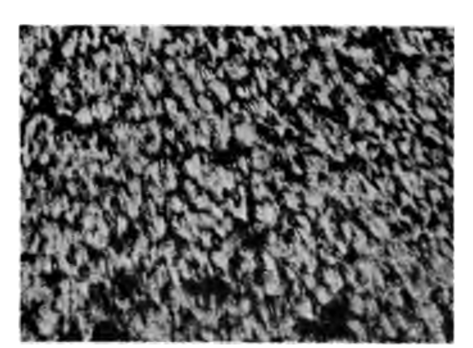


Fig. 15.
Aluminothermisch hergestellt
73,4 % Mo, 26,3 % Fe. Geätzt mit Königswasser.
80fache Vergrößerung.

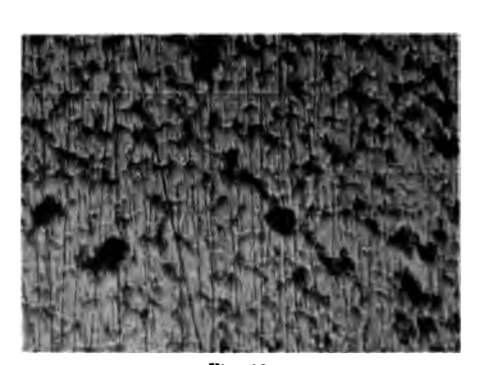


Fig. 16.
Aluminothermisch hergestellt
73,4 % Mo, 26,3 % Fe; umgeschmolzen.
Geätzt mit Königswasser. 80fache Vergrößerung.

autsch u. Tammann. Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

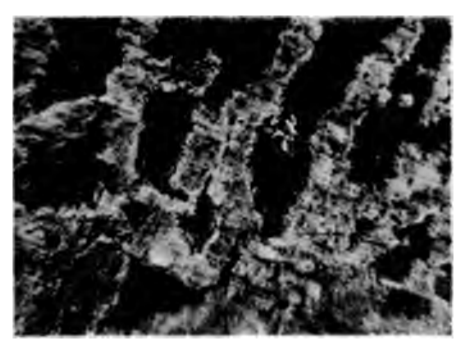


Fig. 1.
Cr 30%, Fe 70%
aus Cr und Fe zusammengeschmolzen.
180fache Vergrößerung.

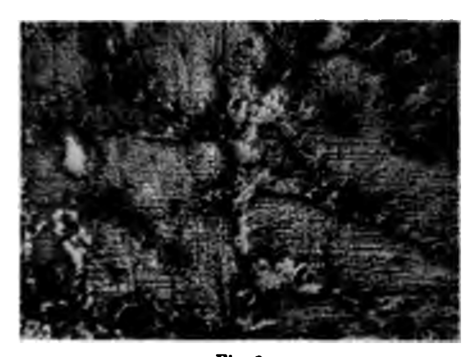


Fig. 2.
Cr 70%, Fe 30%
aus Cr und Fe zusammengeschmolzen.
180fache Vergrößerung.

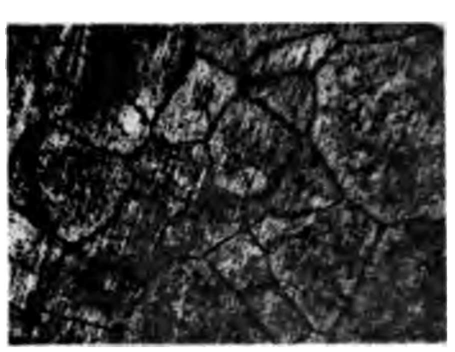


Fig. 3.
Cr 30%, Fe 70%
aluminothermisch dargestellt.
70fache Vergrößerung.

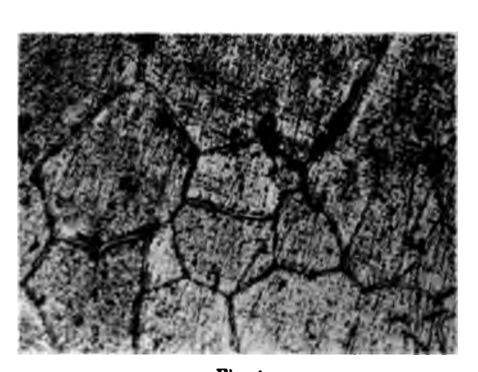


Fig. 4.
Cr 80%, Fe 20%
aluminothermisch dargestellt.
70fache Vergrößerung.



Fig. 5.
Cr 30%, Fe 70%
aluminothermisch dargestellt, dann umgeschmolzen.
180fache Vergrößerung.

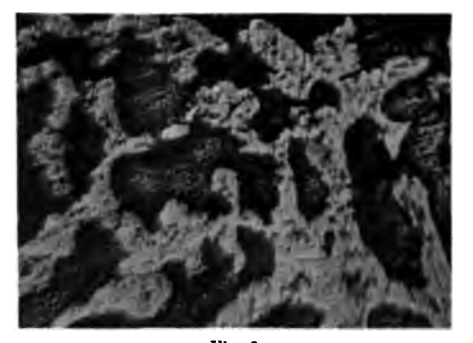


Fig. 6.
Cr 70%, Fe 30%
aluminothermisch dargestellt, dann umgeschmolzen.
180fache Vergrößerung.

Treitschke u. Tammann.

Graph. Institut Julius Klinkhardt, Leipzig.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).









